

**Berechnung der Spin-Spin-Koppelkonstante
von HD mit nichtsingulärem Kontaktoperator**

Wolfgang Sanger

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Berechnung der Spin - Spin - Koppelkonstante
von HD mit nichtsingulärem Kontaktoperator

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Wolfgang Sängler
November 1973



1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Voitländer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 12.3.1974

Meiner Frau

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. J. Voitländer für die
Überlassung des Themas und für zahlreiche
Diskussionen,

Herrn Dipl.-Chem. R. Brüggemann für
anregende Werkstattgespräche,

der Deutschen Forschungsgemeinschaft,
die diese Arbeit finanziell ermöglichte.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Experimenteller Befund	1
1.2.	Das Ramsey - Modell	3
1.2.1.	Der Spin - Polarisations - Mechanismus	3
1.2.2.	Der Ramsey - Störoperator	4
1.2.3.	Die Fermi - Kontakt - Näherung	7
1.3.	Verfahren zur Berechnung von J_{NN} und ihre Problematik	8
1.3.1.	Die molekulare Störgleichung erster Ordnung	8
1.3.2.	Das störungstheoretische Verfahren	9
1.3.3.	Das (Stör-) Variationsverfahren	11
1.4.	Ziel dieser Arbeit	13
2.	Modifizierte Kontaktoperatoren	14
2.1.	Der r^{-2} - singuläre Blinder - Kontakt- Ortsteil $B(r, r_0)$	14
2.1.1.	Der Fermi - Operator als Approximation des Blinder - Operators	14
2.1.2.	Der r^{-2} - singuläre Kontakt als Funktion des elektrostatischen Kernpotentials	18
2.1.3.	Folgerungen aus der Blinder - Kontakt - Analyse	21

2.2.	Der nichtsinguläre Kontaktortsteil $f_m(r,a)$	23
2.2.1.	Das elektromagnetisch ausgedehnte Proton, experimentelles Material	23
2.2.2.	Das nichtrelativistische hfs - Modell von Zemach	24
2.2.3.	Das Modell einer nichtsingulären magne- tisch korrigierten Kontakt - Wechselwirkung	28
2.2.4.	Zusammenfassung	32
3.	Das durch nichtsingulären Kontakt gestörte H - Atom	33
3.1.	Die nichtsingulären atomaren Stör - funktionen φ_1^{1s} und φ_1^{2s}	33
3.2.	Das Residual R, eine atomare Hyperfein - korrektur zweiter Ordnung	42
4.	Der Kontaktbeitrag zur indirekten Spin - Spin - Kopplung im HD - Molekül	45
4.1.	Modellmäßige Voraussetzungen	45
4.1.1.	Der molekulare Hamilton - Operator	45
4.1.2.	Doppelte Störung	47
4.1.3.	Elektronenspin - Polarisierung im Molekül	50
4.2.	Die Raumanteile der gestörten Molekül - wellenfunktion	53

4.2.1. LCAO - Bild	53
4.2.2. Das Stör - AO	54
4.2.3. Die räumliche Orthogonalisierung der molekularen Test - Störfunktion	59
4.3. Die Bestimmung der Koppelkonstante J_{HD} durch Hylleraas - Variation	63
4.3.1. Variation der Selbstkoppelenergie	63
4.3.2. Variation der Gesamtenergie	69
4.3.3. Variation des Kreuzterms der Gesamtenergie	75
4.4. Rechenergebnisse und Diskussion	77
5. Zusammenfassung und Ausblick	89

Literaturverzeichnis

Lebenslauf

1. Einleitung

1.1. Experimenteller Befund

Die Hyperfeinstruktur hochaufgelöster NMR - Spektren diamagnetischer Moleküle hat ihre Ursache in der schwachen Wechselwirkung zwischen magnetischen Kernspinnmomenten

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}_N = \hbar \gamma_N \vec{I}_N \quad (1-1)$$

g_N = Kern - g - Faktor

β_N = Kernmagneton

$\vec{I}_N$ = Kernspinoperator

γ_N = magnetogyrisches Verhältnis

Die Kernspinwechselwirkung ist indirekt, d.h. sie wird durch die magnetischen Bahn - und Spinnmomente der Molekül - bindungselektronen vermittelt. Den Spinmomenten

$$\vec{\mu}_E^S = g \beta \vec{S} \quad (1-2)$$

g = Elektronen - g - Faktor

β = BOHR'sches Magneton

$\vec{S}$ = Elektronenspinoperator

kommt dabei die größere Bedeutung zu. Die Kernspinkopplung hat den ausführlichen Namen "indirekte elektronengekoppelte Kernspin - Kernspin - Wechselwirkung".

Experimentell läßt sich zeigen^{1,2}, daß die indirekte Spin-Spin - Kopplung zwischen den Kernen N und N'

- a) vom äußeren Magnetfeld und der Temperatur unabhängig als Phänomen auftritt, das von der elektronischen Struktur des betreffenden Moleküls herrührt,
- b) proportional dem Produkt $\gamma_N \cdot \gamma_{N'}$ der magnetogyrischen Verhältnisse der koppelnden Kerne ist,
- c) mit der Zahl der die koppelnden Kerne trennenden Bindungen rasch abklingt und
- d) beiderlei Vorzeichen haben kann.

Die Energie der im Realfall anisotropen tensoriellen Kopplung der Kernspins $\vec{I}_N$ und $\vec{I}_{N'}$ ist

$$E_{NN'} = \vec{I}_N \cdot \tilde{J}_{NN'} \cdot \vec{I}_{N'} \quad (1-3)$$

$\tilde{J}_{NN'}$ stellt einen Tensor zweiter Stufe dar, definiert durch neun Komponenten (dyadische Form).

(1-3) kann man im Rotationsmittel über die schnelle und regellose Bewegung der Moleküle in (idealen) Flüssigkeiten als Energie einer isotropen skalaren Kopplung schreiben³

$$\langle E_{NN'} \rangle = \frac{1}{3} \text{Sp}(\tilde{J}_{NN'}) (\vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'}) \quad (1-4)$$

Die empirischen skalaren Größen

$$J_{NN'} = h^{-1} \langle E_{NN'} \rangle (\vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'})^{-1} \quad (1-5)$$

heißen Koppelkonstanten zwischen den Kernen N und N' und werden in Hz - Einheiten angegeben (h ist die PLANCK'sche Konstante). $J_{NN'}$ ist im allgemeinen ziemlich klein⁴. In organischen Verbindungen betragen die Proton-Proton bzw. Proton-Deuteron-Koppelkonstanten

J_{HH} um 10 Hz (Ausnahme H_2 - Molekül : $J_{HH} = 280$ Hz)

J_{HD} 0 - 4 Hz (Ausnahme HD - Molekül : $J_{HD} = 43$ Hz).

J_{DD} ist kleiner als 1 Hz.

Beispiele größerer Werte :

J_{CH} : 100 - 300 Hz

$J_{^{31}P^{19}F}$ in PF_3 : 1420 Hz

1.2. Das RAMSEY - Modell

1.2.1. Der Spin - Polarisations - Mechanismus

Nach RAMSEY und PURCELL⁵ spricht man bei der Spin - Spin - Kopplung von einem Spin(dichte)polarisations - Mechanismus. Bei diesem polarisiert das magnetische Spinmoment eines Störkerns N in einem diamagnetischen Molekül die ohne Störkern identisch verschwindende Elektronenspindichte. Dabei stellt sich in der Nähe des polarisierenden Störkerns der Elektronenspin bevorzugt antiparallel zum Kernspin ein (energieärmere Anordnung). Die schwache magnetische Polarisation der Elektronenhülle wird gemäß dem PAULI - Prinzip und der HUND'schen Regel vermittlels der sich überlappenden Orbitale zum Nachbarkern N' weitergeleitet⁶.

Am Ort des Kerns N' entsteht ein Magnetfeld, das seinerseits auf den Spin $\vec{I}_{N'}$ des zweiten Kerns N' einwirkt. RAMSEY⁷ wendet dieses Kopplungsmodell auf das HD - Molekül an und zeigt, daß sich eine mit dem Experiment größenordnungsmäßig verträgliche Koppelenergie bzw. Koppelkonstante J_{HD} ergibt.

1.2.2. Der RAMSEY - Störoperator

Der einer Berechnung der indirekten Spin - Spin - Kopplung zugrundeliegende, vom äußeren Magnetfeld unabhängige HAMILTON - Operator für ein Molekül in Flüssigkeiten lautet nach RAMSEY^{5,7}

(1-6)

$$\mathcal{H}_R = \mathcal{H}_L^a + \mathcal{H}_L^b + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_{FK}$$

Die Bausteine von (1-6) haben folgende Form und Bedeutung :

$$a) \quad \mathcal{H}_L^a = \frac{e\hbar}{c} \beta \sum_N \sum_{N'} \sum_K \gamma_N \gamma_{N'} \cdot \quad (1-7)$$

$$\cdot \left((\vec{r}_{KN} \times \vec{I}_N) \cdot (\vec{r}_{KN'} \times \vec{I}_{N'}) \right) r_{KN}^{-3} r_{KN'}^{-3}$$

$\mathcal{H}_L^a$ ist proportional dem Skalarprodukt aus den Vektorpotentialen, welche durch die magnetischen Momente $\hbar \gamma_N \vec{I}_N$ und $\hbar \gamma_{N'} \vec{I}_{N'}$ der Kerne N und N' am Ort $\vec{r}_{KN}$ bzw. $\vec{r}_{KN'}$ des k -ten Elektrons erzeugt werden.

$$b) \quad \mathcal{H}_L^b = \frac{\hbar}{i} 2\beta \sum_N \sum_K \gamma_N \cdot \left(\vec{I}_N \cdot (\vec{r}_{KN} \times \vec{\nabla}_K) \right) r_{KN}^{-3} \quad (1-8)$$

$\mathcal{H}_L^b$ (imaginär) ist proportional dem Skalarprodukt aus dem magnetischen Moment $\hbar \gamma_N \vec{I}_N$ des Kerns N und dem Bahndrehimpuls

$$\vec{L} = \frac{\hbar}{i} (\vec{r}_{KN} \times \vec{\nabla}_K) \quad (1-9)$$

des k-ten Elektrons am Ort $\vec{r}_{KN}$. Es folgen die Hyperfeinoperatoren

$$c) \quad \mathcal{H}_D = 2\beta \hbar \sum_N \sum_K \gamma_N \cdot \left[3(\vec{S}_K \cdot \vec{r}_{KN})(\vec{I}_N \cdot \vec{r}_{KN}) r_{KN}^{-5} - (\vec{S}_K \cdot \vec{I}_N) r_{KN}^{-3} \right] \quad (1-10)$$

$$d) \quad \mathcal{H}_{FK} = \frac{16}{3} \pi \beta \hbar \sum_N \sum_K \gamma_N \cdot (\vec{S}_K \cdot \vec{I}_N) \delta(\vec{r}_{KN}) = \\ = \frac{8}{3} \pi g \beta \sum_N \sum_K g_N \beta_N (\vec{S}_K \cdot \vec{I}_N) \delta(\vec{r}_{KN}) \quad (1-11)$$

$\mathcal{H}_L^a$ und $\mathcal{H}_L^b$ sind Operatoren für die magnetische Abschirmung der direkten Kopplung von $\vec{I}_N$ und $\vec{I}_{N'}$ durch die Bahnbewegung der Elektronen.

$\mathcal{H}_D$ ist der Operator der Dipol - Dipol - Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten $\hbar \gamma_N \vec{I}_N$ der Kerne N und den magnetischen Momenten $g\beta \vec{S}_k$ der Elektronen k am Ort $\vec{r}_{kN}$. $\mathcal{H}_{FK}$ stellt den sog. FERMI - Kontaktoperator^{8,9} für die Wechselwirkung der magnetischen Momente $g\beta \vec{S}_k$ und $\hbar \gamma_N \vec{I}_N$ von s - Elektron k und Kern N am Kernort $\vec{r}_{kN} = 0$ dar (punktförmiger Wechselwirkungsbereich).

Die indirekte Spin - Spin - Kopplung setzt sich demnach zusammen aus einer Kopplung vermittelt durch die Elektronen - Bahnbewegung ($\mathcal{H}_L^a, \mathcal{H}_L^b$) und einer Kopplung vermittelt durch die Elektroneneigenbewegung ($\mathcal{H}_D, \mathcal{H}_{FK}$).

Der RAMSEY⁷- Operator (1-6) ist herleitbar aus dem nichtrelativistischen PAULI - HAMILTON - Operator¹⁰ für Elektronen mit Spin $\vec{S}$ in Anwesenheit eines Vektorpotentials $\vec{A}$

$$\mathcal{H}_P = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + 2\beta (\vec{S} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A})) \quad (1-12)$$

Der erste Term in (1-12) liefert $\mathcal{H}_L^a + \mathcal{H}_L^b$, der zweite $\mathcal{H}_D + \mathcal{H}_{FK}$, wenn unabhängig vom äußeren Magnetfeld das Vektorpotential eines magnetischen Punktdipols

$$\vec{A}_k = \hbar \sum_N \gamma_N r_{kN}^{-3} (\vec{I}_N \times \vec{r}_{kN}) \quad (1-13)$$

angesetzt wird (Elektron k, Kern N).

1.2.3. Die FERMI - Kontakt - Näherung

Bei störungstheoretischer Behandlung der Spin-Spin - Kopplung mit (1-6) als Störung⁷ liefert nur $\mathcal{H}_L^a$ in erster Näherung einen Beitrag, d.h. man erhält für die Störung des Molekülgrundzustandes $|0\rangle$ in erster Näherung

$$\begin{aligned} (E^{(1)})_R &= \langle 0 | \mathcal{H}_R | 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | \mathcal{H}_L^a | 0 \rangle = (E^{(1)})_L^a \end{aligned} \quad (1-14)$$

In zweiter Näherung sind insgesamt sechs Kombinationen der Operatoren $\mathcal{H}_L^b$, $\mathcal{H}_D$ und $\mathcal{H}_{FK}$ zu diskutieren, welche in den Kernspins bilineare und vom äußeren Magnetfeld unabhängige Energieterme ergeben¹¹. Rotationsmittelung und schwache Spin - Bahn - Kopplung bringen bei diamagnetischen Molekülen die Kreuzterme zwischen den genannten Operatoren zum Verschwinden und es verbleiben von der Störung in zweiter Näherung¹²

$$(E^{(2)})_R = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_R | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_R | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (1-15)$$

die Beiträge $(E^{(2)})_L^b$, $(E^{(2)})_D$ und $(E^{(2)})_{FK}$.

Für Kerne mit kleiner Masse ist nach RAMSEY⁷ der aus dem Kontaktoperator resultierende energetische Beitrag zur Spin - Spin - Kopplung der weitaus größte, d.h.

$$(E^{(1)})_L^a, (E^{(2)})_L^b, (E^{(2)})_D \ll (E^{(2)})_{FK} \quad (1-16)$$

In den weiteren Ausführungen wird deshalb die Kontakt -
Näherung

$$\mathcal{H}_R = \mathcal{H}_{FK} \quad (1-17)$$

gemacht und die mit dem stark singulären Kontaktoperator $\mathcal{H}_{FK}$ von FERMI⁸ zusammenhängenden Fragen im Rahmen des RAMSEY⁷ - Modells erläutert.

1.3. Verfahren zur Berechnung von J_{NN} , und ihre Problematik

1.3.1. Die molekulare Störgleichung erster Ordnung

Nach RAMSEY⁷ ist die indirekte Spin Spin - Kopp - lung als störungstheoretischer Effekt zweiter Ordnung aufzufassen, d.h. die Koppelenergie ist eine Störenergie zweiter Ordnung

$$E_{NN'} = E_{NN'}^{(2)} = h J_{NN'} (\vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'}) \quad (1-18)$$

Das Problem der Berechnung der Koppelkonstanten $J_{NN'}$ in Kontakt - Näherung (1-17) wird somit auf die Lösung einer molekularen Störgleichung erster Ordnung

$$(\mathcal{H}_0 - E_0) \Psi_1 + (\mathcal{H}_{FK} - E^{(1)}) \Psi_0 = 0 \quad (1-19)$$

zurückgeführt.

In (1-19) bedeuten

$\mathcal{H}_0$ = HAMILTON - Operator des ungestörten Moleküls

Ψ_0 = ungestörte Molekülwellenfunktion für den Grund -
zustand

E_0 = Grundzustandseigenwert

$\mathcal{H}_{FK}$ = Kontakt - Störoperator

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{FK} | \Psi_0 \rangle \quad (1-20)$$

= molekulare Störenergie erster Ordnung (ver -
schwindet im Falle eines Singulett Ψ_0)

Ψ_1 = gesuchte molekulare Störfunktion erster Ordnung,
mit der sich die Störenergie zweiter Ordnung be-
rechnen läßt.

1.3.2. Das störungstheoretische Verfahren

Zur Lösung der Störgleichung (1-19) bieten sich die
miteinander verwandten Verfahren der Störungs- und der
Variationsrechnung an¹².

Im Störverfahren löst man die Störgleichung, indem man die
gestörte Wellenfunktion nach einem vollständigen Satz von
Eigenfunktionen Ψ_n des ungestörten Operators $\mathcal{H}_0$ mit

$$\mathcal{H}_0 \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (1-21)$$

entwickelt. Bei Verwendung des Kontakt - Störoperators
erhält man dann für den Kreuzterm der Störenergie zweiter
Ordnung

$$E_{NN'}^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \sum_{i,j} (E_0 - E_n)^{-1} \cdot \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{FK}(i,N) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathcal{H}_{FK}(j,N') | \Psi_0 \rangle \quad (1-22)$$

$$\cdot \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{FK}(i,N) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathcal{H}_{FK}(j,N') | \Psi_0 \rangle$$

Die Beziehung (1-22) offenbart zwei Schwierigkeiten :

Es ist erstens unmöglich, alle angeregten Triplet - zustände Ψ_n und alle Triplet - Anregungsenergien E_n des ungestörten Moleküls zu kennen für den Fall, daß der Grundzustand ein Singulett ist. Rechnungen der Art, daß man die Matrixsumme abbricht^{13,15,18}, ohne Einsicht in ihr Konvergenzverhalten zu gewinnen, erscheinen unsicher. Der einfachste Weg, Ψ_n und E_n zu umgehen, ist nach UNSÖLD und RAMSEY⁷ der Ersatz des Energienenners in (1-22) durch eine sog. mittlere Anregungsenergie^{14,16,17}

$$\Delta = E_0 - E_n \quad (1-23)$$

Δ läßt sich aus der Summe herausziehen und die Summe kann ihrerseits über die Vollständigkeitsrelation geschlossen werden¹¹, d.h.

$$E_{NN'}^{(2)} = \Delta^{-1} \sum_{i \neq j} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{FK}(i,N) \cdot \mathcal{H}_{FK}(j,N') | \Psi_0 \rangle \quad (1-24)$$

Gegen dieses Verfahren spricht folgender Einwand :

Δ hat von Molekül zu Molekül einen anderen Wert.

Mit dem Parameter Δ ist deshalb allenfalls eine empirische Korrelation von experimentellen Molekülkosten möglich.

Δ in Unkenntnis der angeregten Molekülzustände a priori einen Wert zuzuweisen, dessen Vorzeichen nach MC LACHLAN¹⁹ überdies nicht einmal sicher feststeht, muß fragwürdig erscheinen.

Die zweite Schwierigkeit, welche die störungstheoretische Beziehung (1-22) aufzeigt, besteht darin, daß in den sog. Selbstkoppeltermen $E_{NN}^{(2)}$ und $E_{N'N'}^{(2)}$ der gesamten Störenergie zweiter Ordnung

$$E^{(2)} = E_{NN}^{(2)} + E_{N'N'}^{(2)} + E_{NN'}^{(2)} \quad (1-25)$$

Quadrate von Deltafunktionen auftreten, wenn man den Kontakoperator von FERMI⁸ als Störung verwendet^{20,21}. Das bedeutet: Die Selbstkoppelbeiträge sind mathematisch nicht definiert. Die physikalisch interessierende mathematische Behandlung der Gesamtenergie ist unmöglich und man ist gezwungen, sich von vornherein mit dem Heterokoppelbeitrag $E_{NN'}^{(2)}$ zu begnügen. Dieses Problem steht bei der Lösung der Störgleichung (1-19) nach der Variationsmethode im Mittelpunkt.

1.3.3. Das (Stör-) Variationsverfahren

In der (Stör-) Variationsmethode^{12,20} ist der Störgleichung erster Ordnung (1-19) das HILLERAAS - Funk-

tional

$$\tilde{E}^{(2)} = \langle \tilde{\Psi}_1 | \mathcal{H}_0 - E_0 | \tilde{\Psi}_1 \rangle + \quad (1-26)$$

$$+ 2 \langle \tilde{\Psi}_1 | \mathcal{H}_{FK} | \Psi_0 \rangle$$

folgendermaßen zugeordnet : Es gilt die Beziehung

$$\tilde{E}^{(2)} \geq E^{(2)} \quad (1-27)$$

wobei das Gleichheitszeichen für den Fall steht, daß die Test - Störfunktion erster Ordnung $\tilde{\Psi}_1$ identisch gleich der Lösung Ψ_1 der Störgleichung erster Ordnung (1-19) ist :

$$\tilde{E}^{(2)} = E^{(2)} \quad \text{für} \quad \tilde{\Psi}_1 \equiv \Psi_1 \quad (1-28)$$

Wegen der Divergenz der Selbstkoppelbeiträge bei Verwendung des FERMI⁸ - Kontaktoperators muß man sich auf ein Funktional beschränken, in dem nur Kreuzterme vorkommen

$$\tilde{E}_{NN'}^{(2)} = \left[\langle \tilde{\Psi}_1 | \mathcal{H}_0 - E_0 | \tilde{\Psi}_1 \rangle + \quad (1-29)$$

$$+ 2 \langle \tilde{\Psi}_1 | \mathcal{H}_{FK} | \Psi_0 \rangle \right]_{NN'}$$

Dann liegt aber nicht, wie beim (vollständigen) HILLERAAS-Funktional (1-26), ein Minimumsprinzip (1-27) vor, sondern nur noch ein Stationaritätsprinzip^{20,22}. Die heterokoppel - Variationsenergie $\tilde{E}_{NN'}^{(2)}$ ist in diesem Fall keine obere Grenze zu $E_{NN'}^{(2)}$, und daher physikalisch nicht relevant.

Das Variationsverfahren bringt außerdem mit sich, daß man wegen der singulären Form des FERMI⁸ - Kontaktoperators die Wahl singulärer Testfunktionen in Betracht ziehen sollte. Testfunktionen $\tilde{\Psi}_1$, die eine Deltafunktion enthalten^{20,23,24}, sind vom physikalischen Standpunkt aus abzulehnen, da sie nach SCHÄFER und YARIS²⁰ eine Koppelkonstante mit willkürlichem Vorzeichen liefern.

1.4. Ziel dieser Arbeit

Die Divergenz der Selbstkoppelenergie und das singuläre Verhalten der gestörten Wellenfunktion haben ihre Ursache in der Wahl des singulären Kontaktoperators. Bekanntlich führt eine r^{-3} - Singularität, wie sie im Falle des FERMI⁸ - Operators gegeben ist, auf keine stabile Lösung in der Theorie der stationären gebundenen Zustände²⁵.

Aus dem Vorgehenden ist zu folgern, daß der FERMI⁸ - Operator bei der Berechnung von Erwartungswerten zweiter und höherer Ordnung ein Divergenzproblem aufwirft. Es ist zu erwarten, daß dieses Problem durch eine Schwächung der Singularität des Kontaktoperators zu lösen sein sollte²⁰.

Untersuchungen von Hyperfeinkorrekturen am H - Atom stützen die Annahme, daß die Kontaktwechselwirkung modifiziert werden muß, um die Singularitäten abzubauen²⁶.

Im folgenden wird deshalb untersucht, ob und in welcher Weise es möglich ist, einen modifizierten Kontaktoperator aufzustellen. Dieser soll die Berechnung endlicher Selbstkoppel -

energien, die HYLLEBRAND - Variation¹² der Gesamtenergie und damit einen Extremalwert für die Koppelkonstante zu lassen.

Angestrebt ist ein einfaches, ausbaufähiges Modell, das für das HD - (H_2 -) Molekül eine nicht zu aufwendige variationstheoretische Berechnung der Koppelkonstanten J_{HD} und qualitative Einsicht ermöglicht.

2. Modifizierte Kontaktoperatoren

2.1. Der r^{-2} - singuläre BLINDER - Kontakt - Ortsteil $B(r, r_0)$

2.1.1. Der FERMI - Operator als Approximation des BLINDER - Operators

Zur Vermeidung divergenter Störenergien zweiter und höherer Ordnung, die bei Verwendung des r^{-3} - singulären FERMI⁸ - Kontaktortsteils $\delta(\vec{r})$ auftreten, muß man versuchen, die DIRAC'sche Deltafunktion aufzugeben und einen Kontaktortsteil einzuführen, der ein weniger stark singuläres Verhalten in $r = 0$ zeigt, damit besagte Störenergien endlich werden.

Die Tatsache, daß der δ - Operator von FERMI⁸ eine Approximation im Rahmen genauerer Hyperfeintheorien darstellt²⁷, eröffnet die Möglichkeit, hyperfeinkorrigierte Kontaktope-

ratoren aufzustellen und ihr Verhalten in $r = 0$ zu untersuchen. BLINDER²⁷ führt eine Ableitung des Kontaktoperators für das H - Atom aus der DIRAC - Theorie vor, im Rahmen derer sich der atomare FERMI⁸ - Operator als nichtrelativistischer Grenzfall verstehen läßt. Bei Mitnahme von v/c - Termen erhält BLINDER²⁷ folgenden Kontaktoperator

$$D(r) = \frac{8}{3} \pi g \beta g_N \beta_N (\vec{I} \cdot \vec{S}) \frac{K'(r)}{4\pi r^2} \quad (2-1)$$

$K'(r)$ ist die Ableitung einer ortsabhängigen Funktion, welche die relativistischen Korrekturen enthält

$$K(r) = \left[1 + \frac{E}{2mc^2} + \frac{e\Phi(r)}{2mc^2} \right]^{-1} \quad (2-2)$$

E = kinetische Energie des Elektrons
 $e\Phi$ = potentielle Energie " "
 mc^2 = Ruheenergie " "

mit $E \ll mc^2$, $e = 1$

$$r_0 = e^2/2mc^2 \approx 1.4 \text{ f}$$

ergibt sich

$$K(r, r_0) = [1 + r_0 \Phi(r)]^{-1} \quad (2-3)$$

$$K'(r, r_0) = -r_0 \Phi'(r) [1 + r_0 \Phi(r)]^{-2}$$

Ein Kern - COULOMB - Potential führt auf die von BLINDER²⁷ speziell angegebenen Funktionen (siehe Fig. 2-1)

$$K[\Phi(r) = r^{-1}] = r(r+r_0)^{-1} \quad (2-4)$$

$$K'[\Phi(r) = r^{-1}] = r_0(r+r_0)^{-2} \quad (2-5)$$

und damit auf den r^{-2} - singulären Kontakt - Ortsteil

$$\begin{aligned} K'[\Phi(r) = r^{-1}] \frac{1}{4\pi r^2} &= \\ &= \frac{r_0}{4\pi r^2(r+r_0)^2} = B(r, r_0) \end{aligned} \quad (2-6)$$

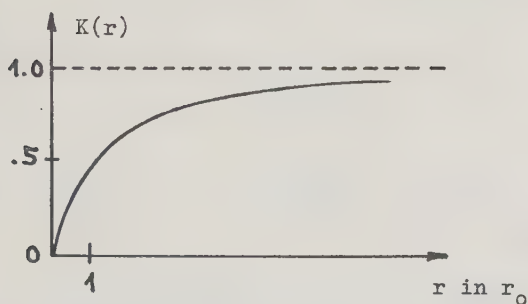
mit
$$\int_V B(r, r_0) dV = 1$$

$B(r, r_0)$ beschreibt einen Kontakt - Wechselwirkungsbereich, der durch die rasch abklingende Reichweitefunktion (2-5) gegeben ist. Man sieht, daß der BLINDER²⁷ - Ortsteil (2-6) des Kontakts im Gegensatz zum FERMI⁸ - Ortsteil

$$F(r) = \frac{\oint(r)}{4\pi r^2} = \oint(\vec{r}) \quad (2-7)$$

relativistisch "aufgeweitet" ist mit einer Reichweite von etwa r_0 (siehe (2-2)) nach allen Seiten.

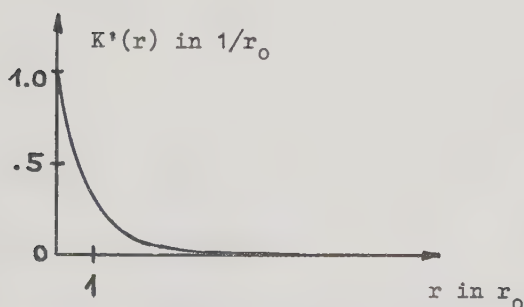
Fig. 2-1 : Die Funktionen (2-4) und (2-5)
nach BLINDER²⁷



$$\lim_{r \rightarrow 0} K(\Phi = r^{-1}) = 0$$

(2-8)

$$\lim_{r \rightarrow \infty} K(\Phi = r^{-1}) = 1$$



$$\lim_{r \rightarrow 0} K'(\Phi = r^{-1}) = r_0^{-1} \quad (\text{sehr gro\ss, aber endlicher Wert})$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} K'(\Phi = r^{-1}) = 0$$

(2-9)

$$\int_0^{\infty} K'(r) dr = K(\infty) - K(0) = 1$$

Im nichtrelativistischen Grenzfall

$$E \ll mc^2$$

schreibt man näherungsweise (2-4) als Sprungfunktion $\theta(r)$
bzw. (2-5) als Deltafunktion $\delta(r)$, d.h.

$$\begin{aligned} K(r) &\approx 1 \\ K'(r) &\approx 0 \end{aligned} \quad r \neq 0 \quad (2-10)$$

und erhält den atomaren FERMI⁸ - Kontaktoperator

$$\mathcal{H}_{FK} = \frac{8}{3} \pi g \beta g_N \beta_N (\vec{I} \cdot \vec{S}) \frac{\delta(r)}{4\pi r^2} \quad (2-11)$$

Der Faktor $2/3$ in (2-1) und (2-11) rührt her von der Mittelung über alle Winkel wegen s - Zustands - Kugelsymmetrie.
(2-1) und (2-11) sind isotrope Operatoren.

2.1.2. Der r^{-2} - singuläre kontakt als Funktion
des elektrostatischen Kernpotentials

Die Reichweitefunktion (2-5) ist eine Funktion des elektrostatischen Potentials $\Phi(r)$ des Kerns. Je nach der Form von $\Phi(r)$ hat die Reichweitefunktion eine andere Gestalt. Der funktionale Zusammenhang ist gegeben durch die Differentialgleichung (siehe (2-3))

$$K'(r)[1 + r_0 \Phi(r)]^2 + r_0 \Phi'(r) = 0 \quad (2-12)$$

In separierter Form lautet (2-12)

$$\int k'(r) dr + C = -r_0 \int (1 + r_0 \Phi)^2 d\Phi \quad (2-13)$$

Die Integration ergibt das elektrostatische Potential

$$\begin{aligned} & \left[\left(\int k'(r) dr + C \right)^{-1} - 1 \right] = \\ & = \left[\left(K(r) + C \right)^{-1} - 1 \right] = \Phi(r) r_0 \end{aligned} \quad (2-14)$$

C ist eine Integrationskonstante, welche durch die Be -

dingung $\Phi(\infty) = 0$ bestimmt wird. Mit (2-8) findet man

C = 0. Bei Verwendung von (2-4) und (2-5) resultiert aus

der Gleichung (2-14) ein Kern - Coulomb - Potential.

Die BLINDER'sche²⁷ Reichweitefunktion (2-5) läßt sich gut approximieren durch²⁸

$$\tilde{K}'(r, r_0) = \frac{1}{r_0} e^{-\frac{r}{r_0}} \quad (2-15)$$

wodurch man den r^{-2} - singulären Kontakt - Ortsteil

$$\tilde{B}(r, r_0) = \frac{1}{4\pi r^2 r_0} e^{-\frac{r}{r_0}}$$

$$\text{mit } \int_V \tilde{B}(r, r_0) dV = 1 \quad (2-16)$$

erhält.

(2-15) erzeugt über die Differentialgleichung

$$\frac{1}{r_0} e^{-\frac{r}{r_0}} [1 + r_0 \Phi(r)]^2 + r_0 \Phi'(r) = 0 \quad (2-17)$$

das elektrostatische Potential

$$\tilde{\Phi}(r, r_0) = \frac{1}{r_0} \left(e^{\frac{r}{r_0}} - 1 \right)^{-1} \quad (2-18)$$

(2-18) ist in $r = 0$ singulär und fällt stärker ab als ein COULOMB - Potential. Die Kernladung Q ist mit Hilfe der POISSON - Gleichung und des GAUSS'schen Satzes

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\Phi} &= -4\pi \tilde{\zeta} \\ \int_V \Delta \tilde{\Phi} dV &= \\ &= 4\pi r^2 \partial_r \tilde{\Phi} = -4\pi \int_V \tilde{\zeta} dV = -4\pi Q \\ Q &= \lim_{r \rightarrow 0} [-r^2 \tilde{\Phi}'(r)] = 1 \end{aligned} \quad (2-19)$$

Die Kernladung ist demnach wie beim COULOMB - Potential durch den Quellenwert im Quellpunkt $r = 0$ gegeben, d.h. es handelt sich auch hier um eine Kernpunktladung.

Man kann folgern: Verschiedene rasch abfallende Reichweitefunktionen ergeben verschiedene in $r = 0$ singuläre elektrostatische Potentiale von Kernpunktladungen.

Die Größe r_0 im BLINDER²⁷ - Operator, zufällig von der Größenordnung eines Kerndurchmessers (siehe (2-2)) hat nichts mit einer "Kernausdehnung" zu tun, wie stellenweise vermutet wird^{28,43}. Die kleine relativistische Länge r_0 reduziert das singuläre Verhalten des FERMI⁸ - Kontakt - potentials auf r^{-2} und ermöglicht so die Berechnung endlicher Störenergien zweiter und höherer Ordnung für $r_0 \neq 0$.

2.1.3. Folgerungen aus der BLINDER - Kontakt - Analyse

Der Ortsteil (2-7) des FERMI⁸ - Kontaktoperators liefert durch Anwendung auf eine SCHRÖDINGER - s - Wellen - funktion und Integration den Erwartungswert für die s - Elektronendichte am Kernort $r = 0$. Im Falle der 1s - H - Funktion bekommt man

$$\langle 1s | F(r) | 1s \rangle = |1s(0)|^2 = \pi^{-1} = E_{1s}^{(1)} \quad (2-20)$$

$E_{1s}^{(1)}$ (in a.u.) ist zahlenmäßig gleich dem Wert für die Störenergie erster Ordnung $E_{1s}^{(1)}$ des durch $F(r)$ gestörten H - Atoms im Grundzustand. Nimmt man statt (2-7) die relativistisch korrigierten Kontakt - Ortsteile von BLINDER²⁷ und GREGGSON et al.²⁸ , so folgt

$$\begin{aligned} \langle 1s | B(r, r_0) | 1s \rangle &= \\ &= \pi^{-1} [1 - 2r_0 e^{2r_0} E_1(2r_0)] = \end{aligned} \quad (2-21)$$

$$= E_{1s}^{(1)} [1 + O(r_0 \ln r_0)]$$

und

$$\langle 1s | \tilde{B}(r, r_0) | 1s \rangle = \quad (2-22)$$

$$= \pi^{-1} (1 + 2r_0)^{-1} = E_{1s}^{(1)} [1 + O(r_0)]$$

mit $E_1(s) = \int_s^x \frac{e^{-x}}{x} dx$ (Integral exponentialfunktion²⁹)

Die Schwächung der Singularität erfolgt bei BLINDER²⁷ durch relativistische Korrektur der Hyperfein - Wechselwirkung. Die mit den Kontakt - Ortsteilen $B(r, r_0)$ und $\tilde{B}(r, r_0)$ berechneten Erwartungswerte sind gegenüber dem FERMI⁸ - Erwartungswert durch Terme von der Größenordnung 10^{-5} (a.u.) korrigiert. Bekanntlich gibt es neben der relativistischen Korrektur eine Reihe von Berechnungen der Hyperfein - Aufspaltungen in Abhängigkeit von anderen Korrektoreffekten^{26,30,31}. Im Fall des H - Atoms besitzt man dazu sehr genau bekanntes experimentelles Vergleichsmaterial. Man kann aus der BLINDER'schen²⁷ Arbeit den Schluß ziehen, daß, abhängig von der Wahl des Hyperfeinkorrektoreffekts, die Konstruktion verschiedener atomarer Kontaktoperatoren mit einer gegenüber dem FERMI⁸ - Operator geschwächten Singularität möglich sein sollte.

2.2. Der nichtsinguläre Kontakt -

Ortsteil $f_m(r,a)$

2.2.1. Das elektromagnetisch ausgedehnte Proton, experimentelles Material

Von besonderem Interesse erscheint der Hyperfein-korrektureffekt, den die Berücksichtigung einer endlichen Kernaussdehnung zur Folge hat; denn endliche Kernaussdehnung impliziert nichtsinguläres Verhalten in $r = 0$. Damit wird die Singularität des FERMI⁸ - Kontakts nicht nur, wie bei der BLINDER'schen²⁷ relativistischen Korrektur, geschwächt, sonder völlig unterdrückt. Dies hat große rechnerische Vorteile. Im weiteren wird deshalb das (nichtrelativistische) Hyperfein - Modell eines ausgedehnten Kerns besprochen und ein diesem Modell entsprechender nichtsingulärer Kontakt - operator aufgestellt.

Zur Modellbeschreibung eines ausgedehnten Kerns lassen sich zunächst folgende experimentellen Tatsachen heranziehen:

Die HOFSTADTER³² - Streuung hochenergetischer Elektronen (600 MeV) an Protonen gibt Auskunft über die räumlichen Verteilungen $f_e(r)$ und $f_m(r)$ der elektrischen Ladungsdichte und der Dichte des magnetischen Moments im Proton. Die Verteilungen kommen vermutlich durch π - Mesoneneffekte zustande.

Die radialen Verteilungen $r^2 f_e(r)$ und $r^2 f_m(r)$ (siehe Fig. 2-2) ergeben experimentell ziemlich genau gleiche mittlere quadratische Radien³³

$$\sqrt{\langle r_e^2 \rangle} = \sqrt{\langle r_m^2 \rangle} = 0.8 f \quad (2-23)$$

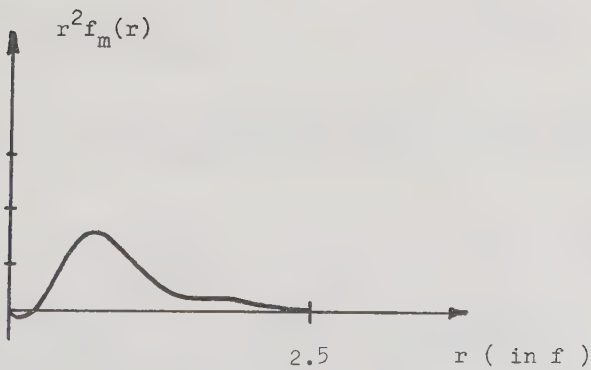
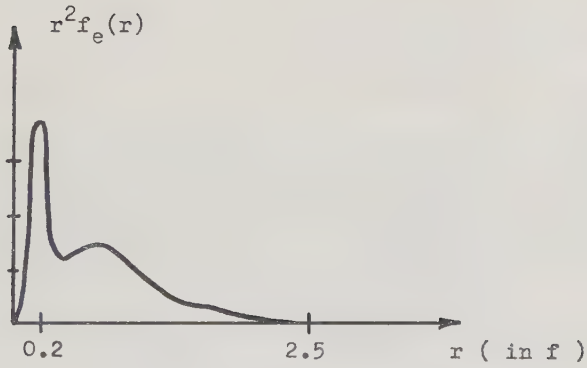
Die nichtradiellen Verteilungen $f_e(r)$ und $f_m(r)$ sind endlich im Nullpunkt und fallen sehr rasch gegen Null ab. Die etwa gleichen mittleren quadratischen Radien sind integrale Größen und geben deshalb keinen Aufschluß über den Unterschied der experimentellen Kurvenverläufe. Aus Fig. 2-2 entnimmt man, daß die elektrische Ladung stärker um den Nullpunkt (Kernzentrum) konzentriert ist als das magnetische Moment.

2.2.2. Das nichtrelativistische hfs - Modell von ZEMACH

In einem nichtrelativistischen Modell von ZEMACH³⁰ ist bei Berücksichtigung einer elektromagnetischen Kernstruktur die Hyperfeinaufspaltung, welche durch Kontaktwechselwirkung zwischen s - Elektron und Proton im H - Atom zustandekommt, gegeben durch

$$hfs_{e,m} = \frac{8}{3} \pi g \beta g_N \beta_N (\vec{I} \cdot \vec{S}) \cdot \int_0^\infty |\psi(r)|^2 f_m(r) dV \quad (2-24)$$

Fig. 2-2 : Die radialen Verteilungen des
elektromagnetisch ausgedehnten
Protons nach HOFSTADTER^{32,33}



$$= h f s_{e,m} = \lambda \langle \Psi(r) | f_m(r) | \Psi(r) \rangle (\vec{I} \cdot \vec{S})$$

$g \beta \vec{S}$ = magnetisches Moment des Elektrons

$g_N \beta_N \vec{I}$ = magnetisches Moment des Protons

$f_m(r)$ = Verteilung des magnetischen Kernmoments

$\Psi(r)$ = SCHRÖDINGER - Wellenfunktion für ein s - Elektron, das sich im (nicht unbedingt COULOMB'schen) elektrostatischen Potential $\Phi(r)$ der Kernladungsdichte - Verteilung $f_e(r)$ entsprechend der POISSON - Gleichung

$$\Delta \Phi(r) = - 4\pi f_e(r) \quad (2-25)$$

bewegt.

Wegen der Kugelsymmetrie von $|\Psi(r)|^2$ für s - Zustände wurde in (2-24) das Rotationsmittel des Kernmagnetfeldes

$$\langle \vec{H}(r) \rangle = \frac{2}{3} g_N \beta_N \vec{I} f_m(r) \quad (2-26)$$

verwendet (Faktor 2/3, siehe auch 2.1.1.).

Nimmt man für $f_e(r)$ und $f_m(r)$ dreidimensionale Deltafunktionen (elektrische Punktladung und magnetischer Punktdipol), so hat $|\Psi(r)|^2$ in (2-24) die Form der SCHRÖDINGER-COULOMB - s - Elektronendichte $|\Psi_c|^2$ und die Hyperfeinaufspaltung $h f_s$ läßt sich nach der bekannten FERMI³ - kon-

takt - Formel

$$hfs_{FK} = \frac{2}{3} g \beta g_N \beta_N (\vec{I} \cdot \vec{S}) |\Psi_c(0)|^2 \quad (2-27)$$

für die Wechselwirkungsenergie schreiben, was dem in der Literatur üblichen atomaren FERMI⁸ - Kontaktoperator (2-11) entspricht.

ZEMACH³⁰ hat nichtrelativistisch eine durch beide Verteilungen $f_e(r)$ und $f_m(r)$ gegenüber Punktladung und Punktdipol korrigierte Hyperfein - Aufspaltung $hfs_{e,m}$ folgender Form abgeleitet

$$hfs_{e,m} = hfs_{FK} (1 + \mathcal{J}_{e,m}) \quad (2-28)$$

wobei

$$\mathcal{J}_{e,m} = -2 \int f_e(\vec{u}) |\vec{u} - \vec{r}| f_m(\vec{r}) d^3\vec{r} d^3\vec{u}$$

Die Korrektur $\mathcal{J}_{e,m}$ kann durch die Einführung einer "elektromagnetischen" Verteilungsfunktion

$$\begin{aligned} f_{em}(\vec{r}) &= \int f_e(\vec{r} - \vec{s}) f_m(\vec{s}) d^3\vec{s} \\ &= f_e * f_m \end{aligned} \quad (2-29)$$

mittels Bildung des LAPLACE'schen Faltungsproduktes und

$$\int f_{em}(\vec{r}) dV = 1 \quad (2-30)$$

auf den Ausdruck

$$\begin{aligned} J_{em} &= -2 \int r f_{em}(\vec{r}) dV \\ &= -2 \langle r \rangle_{em} \quad (\text{in a.u.}) \end{aligned} \quad (2-31)$$

gebracht werden. $\langle r \rangle_{em}$ ist dann das erste statistische Moment der elektromagnetischen Verteilung f_{em} und beträgt etwa 0.5 f^{30,32}. Die ZEMACH³⁰ - Formel lautet mit (2-31) in a.u.

$$hfs_{em} = hfs_{FK} (1 - 2 \langle r \rangle_{em}) \quad (2-32)$$

2.2.3. Das Modell einer nichtsingulären magnetisch korrigierten Kontaktwechselwirkung

Der in der experimentell gegebenen radialen Kernladungsdichte - Verteilung $r^2 f_e(r)$ dominierende scharfe peak kann näherungsweise als eng begrenzter homogener geladener Bereich $0 \leq r \leq R$ angesehen werden. Das elektrostatische Potential für das Innere einer homogen geladenen Kugel mit dem Radius R ist unter Verwendung von (2-23)

$$\Phi_R(r) = -\frac{3}{2R} + \frac{1}{2R^3} r^2 \quad (2-33)$$

Für $r \gg R$ nähert sich das der Ladungsverteilung $f_e(r)$ entsprechende elektrostatische Kernpotential rasch dem COULOMB - Verlauf an. Im Bereich um $r = 0$ kann die SCHRÖDINGER - Gleichung eines sphärischen Oszillators mit dem kugelsymmetrischen Potential (2-33) angesetzt werden.

Für den $1s$ - Zustand erhält man als Lösung eine dreidimensionale GAUSS - Funktion³⁴

$$\psi_{osz}(r) \sim e^{-(cr)^2} \quad (2-34)$$

Die Dichte $|\psi_{osz}|^2$ verhält sich parabolisch am Nullpunkt und geht für $r \gg R$ in die COULOMB - Dichte $|\psi_c|^2$ über. Aus der Endlichkeit von $f_e(r)$ in $r = 0$ folgt demnach, daß die $1s$ - Elektronen - Wellenfunktion am Nullpunkt geglättet wird, wo sie im Fall einer Kernpunkt Ladungs - Verteilung eine Spitze besitzt³⁵.

Für die magnetische Verteilungsfunktion $f_m(r)$ kann man einen exponentiellen Ansatz

$$f_m(r, a) = (8\pi a^3)^{-1} e^{-\frac{r}{a}} \quad (2-35)$$

$$\int_V f_m(r, a) dV = 1$$

wählen, der die Endlichkeit der experimentellen Verteilung in $r = 0$ und den raschen Abfall gegen Null qualitativ richtig wiedergibt. Die Größe a sei ein phänomenologischer

Parameter, der die räumliche Ausdehnung der magnetischen Dipolverteilung beschreibt. Durch die empirische Beziehung (2-21) läßt sich ein größenordnungsmäßiger Schätzwert für die subatomare Länge a angeben:

$$\sqrt{\langle r_m^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty r^2 f_m(r, a) dV} = \sqrt{\int_0^\infty r^4 (2a^3)^{-1} e^{-\frac{r}{a}} dr} = \sqrt{12} a$$

Mit (2-21) folgt

$$a = 0.2 f = \mathcal{O}(10^{-6}) \text{ (in a.u.)} \quad (2-36)$$

Um der im Vergleich zum magnetischen Moment stärkeren Konzentrierung der Ladung um $r = 0$ Rechnung zu tragen, wird in Anlehnung an IDDINGS³⁵ das intermediäre Modell

$$f_e(r) = j(r)/4\pi r^2 \quad (2-37)$$

$$f_m(r, a) = (8\pi a^3)^{-1} e^{-\frac{r}{a}} \pm j(r)/4\pi r^2$$

genommen. Gemäß (2-37) ist dann die s - Wellenfunktion des Elektrons in (2-24) vom COULOMB - Typ und die Hyperfeinaufspaltung ergibt

$$hf_{s_m} = \lambda \langle \psi_c | f_m(r, a) | \psi_c \rangle (\vec{I} \cdot \vec{S}) \quad (2-38)$$

Dieser gegenüber dem FERMI⁸ - Wert (2-27) nur magnetisch korrigierten Aufspaltung liegt ein nichtsingulärer Kontakt-Ortsteil $f_m(r,a)$ zugrunde, der im limes $a \rightarrow 0$ in den singulären δ - Ortsteil des FERMI⁸ - Kontakts übergeht :

$$\lim_{a \rightarrow 0} \int_0^{\infty} (8\pi a^3)^{-1} e^{-\frac{r}{a}} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2-39)$$

$$\equiv \int_0^{\infty} \delta(r) g(r) dr = g(0)$$

$g(r)$ = hinreichend stetige Funktion

(2-38) lautet in Worten:

Die Kontakt - Wechselwirkung mittelt die COULOMB - Dichte des s - Elektrons über den räumlich ausgedehnten Bereich des magnetischen Kernmoments.

Das durch $f_m(r,a)$ räumlich verteilte magnetische Dipolmoment erzeugt die gegenüber einem Punktdipol korrigierte Hyperfeinaufspaltung

$$hfs_m = \lambda \pi^{-1} (1 + 2a)^{-3} (\vec{I} \cdot \vec{S}) =$$

$$= hfs_{FK} (1 - 6a + \dots) \quad (2-40)$$

Nach dem ZEMACH'schen³⁰ Modell berechnet man gemäß (2-29)

$$f_{em}(\vec{r}) = \int \delta(\vec{r} - \vec{s}) f_m(\vec{s}) d^3 \vec{s} =$$

$$= f_m(\vec{r}) \quad (2-41)$$

und wegen (2-31)

$$\begin{aligned}\delta_m &= -2 \int r f_m(\vec{r}) d^3\vec{r} = \\ &= -2 \int r f_m(r, a) 4\pi r^2 dr = -6a\end{aligned}\quad (2-42)$$

in Übereinstimmung mit der aus dem Kontakt - Ortsteil $f_m(r, a)$ gewonnenen Hyperfeinkorrektur (2-40).

2.2.4. Zusammenfassung

Man kann folgendes Schema ableiten :

$$a) \quad hfs_{FK} = \lambda \langle \Psi_c | \delta(r) / 4\pi r^2 | \Psi_c \rangle (\vec{I} \cdot \vec{S})$$

(Punktproton, COULOMB - 1s - Wellenfunktion, singulärer Kontaktoperator, FERMI⁸ - Modell)

$$b) \quad hfs_m = \lambda \langle \Psi_c | f_m(r, a) | \Psi_c \rangle (\vec{I} \cdot \vec{S})$$

(magnetisch ausgedehntes Proton, COULOMB - 1s - Wellenfunktion, nichtsingulärer Kontaktoperator, intermediäres Modell)

$$c) \quad hfs_{e,m} = \lambda \langle \Psi | f_m | \Psi \rangle (\vec{I} \cdot \vec{S})$$

(elektromagnetisch ausgedehntes Proton, 1s - Wellenfunktion ohne Spitze in $r = 0$, nichtsingulärer Kontaktoperator, ZEMACH'sches³⁰ Modell)

Die in 2.2. angestellten Überlegungen zeigen:

Ausgehend von der phänomenologischen Vorstellung eines magnetisch ausgedehnten Kerns wurde die Kontaktaufspaltung gegenüber dem FERMI⁸ - Wert nichtrelativistisch korrigiert. Der dieser korrigierten Hyperfeinaufspaltung zugrundeliegende modifizierte Kontaktoperator ist nichtsingulär und sein Ortsteil identisch mit der in $r = 0$ endlichen räumlichen Verteilung des magnetischen Kernmoments.

Im nächsten Abschnitt sollen Rechnungen am H - Atom die Brauchbarkeit des nichtsingulären Kontaktoperators

$$\mathcal{H}_m = \lambda (\vec{I} \cdot \vec{S}) (8\pi a^3)^{-1} e^{-\frac{r}{a}} \quad (2-43)$$

beweisen, der im Einklang mit dem ZEMACH³⁰ - Modell steht.

3. Das durch nichtsingulären Kontakt gestörte H - Atom

3.1. Die nichtsingulären atomaren Störfunktionen erster Ordnung φ_1^{1S} und φ_1^{2S}

Wählt man den Operator (2-43) als Störoperator mit dem Störparameter

$$\lambda = \frac{8}{3} \pi g \beta g_N \beta_N = O(10^{-8}) \quad (\text{in a.u.})$$

so läßt sich die atomare Störgleichung erster Ordnung

$$(h_0 - \varepsilon_0^{ns}) \varphi_1^{ns} + [f_m(r, a) - \varepsilon_1^{ns}] \varphi_0^{ns} = 0 \quad (3-1)$$

für die Wasserstoff - Funktionen

$$\varphi_0^{1s} = \pi^{-\frac{1}{2}} e^{-r}$$

$$\varphi_0^{2s} = (32\pi)^{-\frac{1}{2}} (2-r) e^{-\frac{r}{2}} \quad (3-2)$$

exakt lösen. In (3-1) bedeutet

$$h_0 = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r}$$

$$\varepsilon_0^{ns} = -\frac{1}{2n^2}$$

$$\varepsilon_1^{ns} = \langle \varphi_0^{ns} | f_m(r, a) | \varphi_0^{ns} \rangle \quad (3-3)$$

$$\varepsilon_1^{1s} = 4(1 - 6a + \dots)$$

$$\varepsilon_1^{2s} = \frac{1}{2}(1 - 6a + \dots)$$

Gemäß der f - Funktionstechnik von DALGARNO - LEWIS^{12,36} geht (3-1) mit dem Ansatz

$$\varphi_1^{ns}(r) = f^{ns}(r) \varphi_0^{ns}(r) \quad n=1,2 \quad (3-4)$$

über in die Differentialgleichungen

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} - 2 \right) \frac{d}{dr} \right] f^{1s}(r) - \quad (3-5)$$

$$- 2 \left[f_m(r, a) - \varepsilon_1^{1s} \right] = 0$$

bzw.

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} - \frac{2}{2-r} - 1 \right) \frac{d}{dr} \right] f^{2s}(r) -$$

$$- 2 \left[f_m(r, a) - \varepsilon_1^{2s} \right] = 0 \quad (3-6)$$

mit

$$f_m(r, a) = (2a^3)^{-1} e^{-\frac{r}{a}}$$

Die Lösungen $f^{1s}(r)$ und $f^{2s}(r)$ von (3-5) und (3-6) lauten

$$f^{1s}(r) = (1+2a)^{-3} \left[-\frac{2}{r} + 4 \ln r + \right.$$

$$+ 4r + (1+2a)^2 \frac{1}{a} e^{-\frac{r}{a}} +$$

$$+ \frac{2}{r} e^{-\frac{r}{a}} + 4 E_1\left(\frac{r}{a}\right) \left. \right] + C_{1s}$$

(3-7)

und

$$\begin{aligned} f^{2s}(r) = (1+2a)^{-5} & \left\{ g_1(a) \left[-\frac{2}{r} + \right. \right. \\ & + 4 \ln r + r + \frac{14}{2-r} \left. \right] + \\ & + g_2(a) e^{-\frac{r}{a}} + g_3(a) \frac{e^{-\frac{r}{a}}}{2-r} + \\ & + 2 g_1(a) \left[\frac{1}{r} e^{-\frac{r}{a}} + 2 E_1\left(\frac{r}{a}\right) \right] \left. \right\} \\ & + C_{2s} \end{aligned}$$

mit

(3-8)

$$g_1(a) = 1 - a + a^2$$

$$g_2(a) = \frac{1}{a} + 4 + 6a + 4a^2 + a^3$$

$$g_3(a) = 2 + 10a + 14a^2$$

Die von dem nichtsingulären Kontakt - Ortsteil $f_m(r,a)$ erzeugten atomaren Störfunktionen (3-4) enthalten singuläre Terme, die sich aber gegenseitig kompensieren. Im Ge-

gensatz zu den aus den singulären Kontaktoperatoren von FERMI^{8,37}, BLINDER^{27,38} und GREGSON et al.²⁸ resultierenden lnr - bzw. lnr - und r^{-1} - singulären Störfunktionen haben obige Störfunktionen in $r = 0$ einen großen, aber endlichen negativen Wert. Für φ_1^{1s} findet man

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} [\varphi_1^{1s}(r)] &= \\ &= -a^{-1} \pi^{-\frac{1}{2}} [1 + \mathcal{O}(a)] \end{aligned} \quad (3-9)$$

Die Steigung von φ_1^{1s} in $r = 0$ ist

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} \left[\frac{d}{dr} \varphi_1^{1s}(r) \right] &= \\ &= +a^{-1} \pi^{-\frac{1}{2}} [1 + \mathcal{O}(a)] \end{aligned} \quad (3-10)$$

Außerdem erhält man

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} [f^{1s}(r)] &= \\ &= -a^{-1} [1 + \mathcal{O}(a)] \end{aligned} \quad (3-11)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left[\frac{d}{dr} f^{1s}(r) \right] = 0 \quad \left(\begin{array}{l} \text{Minimum,} \\ \text{quadratisches} \\ \text{Verhalten in} \\ \text{r = 0} \end{array} \right) \quad (3-12)$$

$\ln \gamma$ = EULER'sche Konstante²⁹

$E_1(x)$ = Integralexponentialfunktion²⁹

Die atomaren Störfunktionen φ_1^{1s} und φ_1^{2s} bestehen aus einem kurzreichweitigen Teil im subatomaren (Kern -) Bereich $0 < r \lesssim 10a$ rasch abfallender Funktionen und aus einem langreichweitigen Teil in atomare bzw. molekulare Dimensionen ($r \approx 1\text{\AA} \hat{=} 10^6 a$) reichender Funktionen (Kurvenverlauf von φ_1^{1s} siehe Fig. 3-1). Die langreichweitigen Teile (siehe Fig. 3-2)

$$\varphi_{1,L}^{1s} \sim \left(-\frac{2}{r} + 4 \ln r + \right. \quad (3-13)$$

$$\left. + 4r + C_{1s} \right) e^{-r}$$

und

$$\varphi_{1,L}^{2s} \sim \left(-\frac{2}{r} + 4 \ln r + r + \right. \quad (3-14)$$

$$\left. + \frac{14}{2-r} + C_{2s} \right) (2-r) e^{-\frac{r}{2}}$$

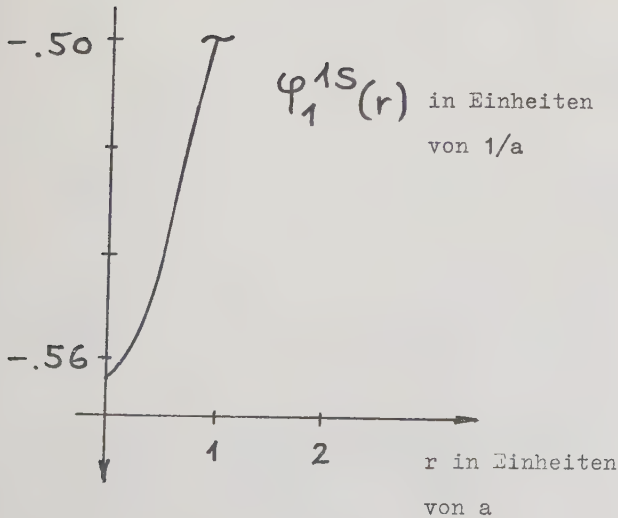
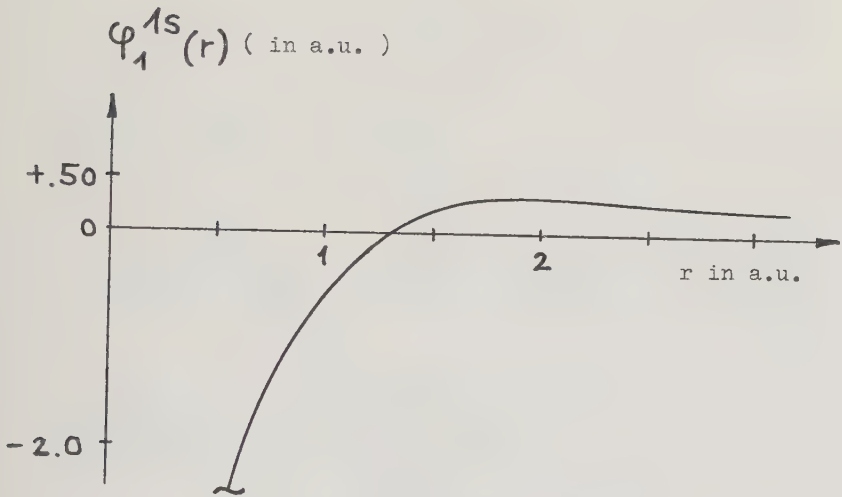
mit $a \ll 1$

stimmen mit den aus dem FERMI⁸ - Kontaktortsteil (2-7) von SCHWARTZ³⁷ gewonnenen Lösungen überein.

Für $r \gg a$ zeigen die aus den Kontaktoperatoren von FERMI^{8,37} BLINDER^{27,38}, GREGSON et al.²⁸ und die aus dem Operator $f_m(r,a)$ resultierenden atomaren $1s$ - Störfunktionen erster Ordnung das gleiche Verhalten

$$\varphi_1^{1s} \xrightarrow{r \gg a} (Ar + B \ln r + C) e^{-r} \quad (3-15)$$

Fig. 3-1 : Verlauf der atomaren Störfunktion
erster Ordnung



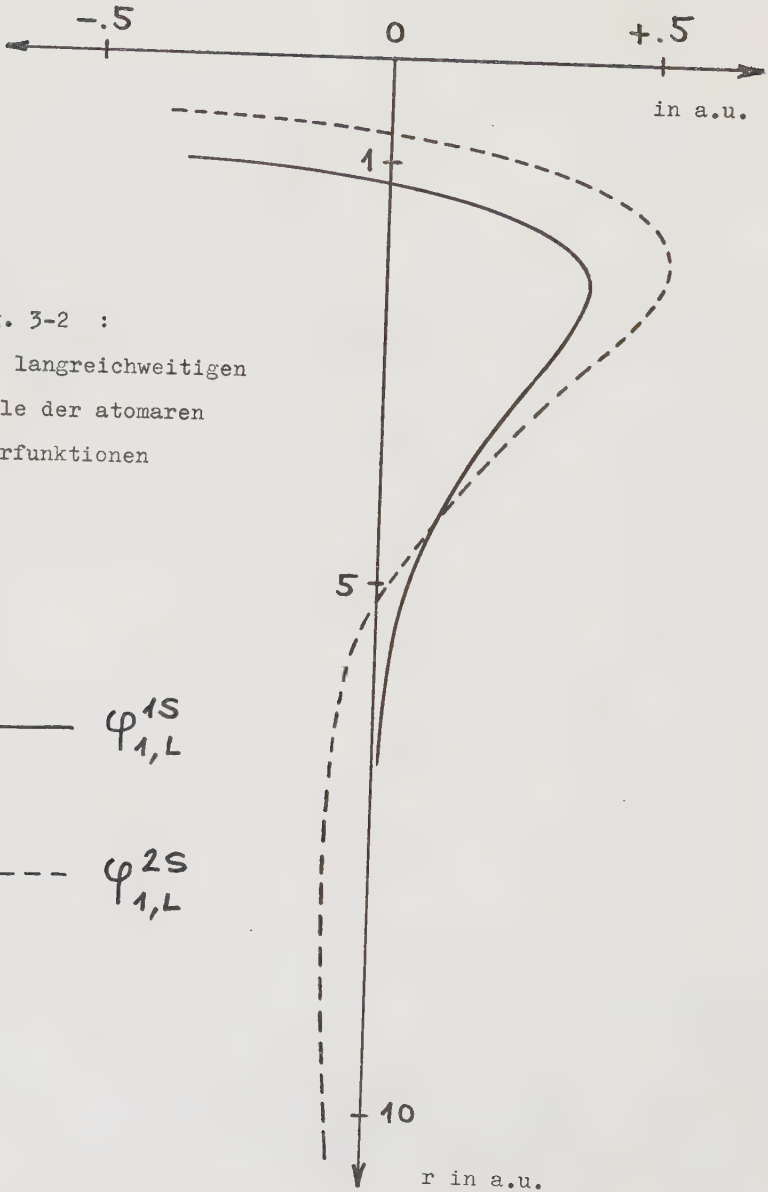


Fig. 3-2 :

Die langreichweitigen
Teile der atomaren
Störfunktionen

Die Orthogonalitätsbedingung³⁸

$$\langle \varphi_0^{ns} | \varphi_1^{ns} \rangle = 0 \quad (3-16)$$

ist, wenn man die in erster Ordnung gestörte atomare Wellenfunktion

$$\varphi^{ns} = \varphi_0^{ns} + \lambda \varphi_1^{ns} \quad (3-17)$$

betrachtet, äquivalent zu der Normierungsbedingung

$$\langle \varphi^{ns} | \varphi^{ns} \rangle = 1 + O(\lambda^2) \quad (3-18)$$

(3-16) führt über (3-4), (3-7) und (3-8) auf

$$\begin{aligned} \langle \varphi_0^{ns} | (f^{ns} + C_{ns}) \varphi_0^{ns} \rangle &= 0 \\ C_{ns} &= - \langle \varphi_0^{ns} | f^{ns} \varphi_0^{ns} \rangle \end{aligned} \quad (3-19)$$

Nur die langreichweitigen Teile der Störfunktionen liefern bei der Integration einen wesentlichen Beitrag, d.h.

$$C_{ns} = - \langle \varphi_0^{ns} | \varphi_{1,L}^{ns} \rangle + O(a) \quad (3-20)$$

und man erhält die Orthogonalitätskonstanten

$$\begin{aligned} C_{1s} &= 4 \ln 2\gamma - 10 + O(a) \\ C_{2s} &= 4 \ln \gamma - 11 + O(a) \end{aligned} \quad (3-21)$$

3.2. Das Residual R, eine atomare Hyper- feinkorrektur zweiter Ordnung

Mittels der Lösungen φ_1^{1s} und φ_1^{2s} der atomaren Störgleichung (3-1) kann man die atomaren Störenergien zweiter Ordnung

$$E_2^{ns} = \langle \varphi_1^{ns} | f_m(r, a) | \varphi_0^{ns} \rangle \quad (3-22)$$

berechnen, die bei Verwendung des FERMI⁸ - kontaktortsteils divergieren. Man bekommt

$$\begin{aligned} E_2^{1s} &= -\frac{5}{2a} + 16 \ln a + \\ &\quad + 32 \ln 2 + \frac{7}{2} + O(a) \\ E_2^{2s} &= \frac{1}{8} \left[-\frac{5}{2a} + 16 \ln a + \right. \\ &\quad \left. + 16 \ln 2 + \frac{55}{2} \right] + O(a) \end{aligned} \quad (3-23)$$

Das Residual $R^{28,37,38}$ im Quotienten

$$\frac{\Delta E_{2s}}{\Delta E_{1s}} = \frac{\Delta \mathcal{E}_{2s}}{\Delta \mathcal{E}_{1s}} (1+R) = \frac{1}{8} (1+R) \quad (3-24)$$

wurde untersucht. Es stellt eine störungstheoretische

Hyperfeinkorrektur zweiter Ordnung dar. ΔE_{1s} und ΔE_{2s} sind sehr genau meßbare Hyperfeinaufspaltungen des H - Atoms im 1s - bzw. 2s - Zustand. ΔE_{1s} und ΔE_{2s} sind die FER - MI⁸ - Störenergien erster Ordnung, die man für den durch Kontakt in erster Ordnung gestörten 1s - bzw. 2s - Zustand erhält. Durch störungstheoretische Entwicklung der Hyper - feinaufspaltung bis zur zweiten Ordnung³⁸

$$\begin{aligned} \Delta E_{ns} &= \\ &= \lambda (\vec{I} \cdot \vec{S}) (E_1^{ns} - \frac{1}{2} \lambda E_2^{ns} + \dots) \end{aligned} \quad (3-25)$$

ergibt sich als Residual R der Ausdruck³⁸

$$\begin{aligned} R &= (8 \Delta E_{2s} - \Delta E_{1s}) / \Delta E_{1s} = \\ &= \frac{-\frac{1}{2} \lambda [8 E_2^{2s} - E_2^{1s}]}{E_1^{1s} - \frac{1}{2} \lambda E_2^{1s} + \dots} \end{aligned} \quad (3-26)$$

Mit (3-3) und (3-23) folgt

$$R[f_m(r,a)] = \frac{-\lambda (12 - 8 \ln 2)}{4 + \frac{5}{4a} \lambda + \dots}$$

Im Nenner läßt sich der zweite Term vernachlässigen^{37,38}, d.h.

$$E_1^{1S} \gg \frac{1}{2} \lambda E_2^{1S} (\approx 10^{-3} \text{ a.u.})$$

und man findet schließlich

(3-27)

$$R[f_m(r,a)] = -\lambda(3-2\ln 2)$$

Dieser Wert von R stimmt mit den mittels der Kontaktoperatoren von FERMI⁸ und BLINDER²⁷ durch SCHWARTZ³⁷ und POWER, PITZER³⁸ berechneten Werten überein.

Der Residualwert R erweist sich nach dieser Rechnung als unabhängig davon, ob der Kontaktoperator singulär ist oder nicht, d.h. ein Punktkernmodell oder das Modell eines ausgedehnten Kerns vorliegt. Auch ZEMACH³⁰ weist auf diese Tatsache hin.

Obige Untersuchungen am atomaren Problem können zur Rechtfertigung des in den Rechnungen verwendeten nicht-singulären Kontaktoperators beitragen.

Die nichtsinguläre atomare H - Störfunktion φ_1^{1S} (siehe Fig. 3-1) soll im folgenden den Ansatz für eine ebenfalls nichtsinguläre molekulare H₂ (HD -) - Störfunktion erster Ordnung als Testfunktion motivieren.

4. Der Kontaktbeitrag zur indirekten Spin - Spin - Kopplung im HD - Molekül

4.1. Modellmäßige Voraussetzungen

4.1.1. Der molekulare HAMILTON - Operator

Der HAMILTON - Operator für das durch Kontakt - Wechselwirkung W gestörte diatomare Molekül HD soll in Einelektronennäherung lauten

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda_H W_H + \lambda_D W_D \quad (4-1)$$

Der ungestörte Operator habe die Form

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^2 \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - (1-\sigma)/r_{iH} - (1-\sigma)/r_{iD} \right] + \frac{1}{R} \quad (4-2)$$

$\frac{1}{R}$ = elektrostatische Wechselwirkung der Kerne im festen Abstand $R = 1.4$ a.u.

$\sigma = 0.2$, Konstante, welche in Abschirmfeldnäherung die Elektronenwechselwirkung teilweise berücksichtigt³⁹. Die Moleküle H_2 und HD sollen sich elektronisch nicht unterscheiden.

Die molekularen Störungen in (4-1) bestehen aus den Kontaktoperatoren

$$W_N = \sum_{i=1}^2 f_m(r_{iN}, a) 2S_{zi} I_z^N$$

(4-3)

$$N = H, D$$

mit den nichtsingulären Ortsteilen

$$f_m(r_{iN}, a) = (2a^3)^{-1} e^{-r_{iN}/a}$$

(4-4)

$$N = H, D$$

und den Störparametern

$$\lambda_H = \frac{1}{3} g\beta g_H \beta_N$$

$$\lambda_D = \frac{1}{3} g\beta g_D \beta_N$$

(4-5)

Im kugelsymmetrischen atomaren Fall kann man den Kontaktoperator über den isotropen Raum mitteln. Im nicht mehr kugelsymmetrischen H_2 - (HD -) Molekülfall ist die Operatormittelung als eine Approximation aufzufassen⁴⁰, welche ihre Rechtfertigung in der starken Lokalisierung des Kontaktortsteils (4-4) findet. Bei der als isotrop angenommenen molekularen Kontaktstörung seien die Kernspins in z - Richtung quantisiert. Das Endergebnis ist dann mit dem Faktor 3 zu multiplizieren, wodurch der Faktor 1/3 der Rotationsmittelung in (1-4) herausfällt.

4.1.2. Doppelte Störung

Die Wellenfunktion Ψ und die Energie E des durch Kontakt an den Zentren H und D gestörten Moleküls HD wird gemäß der Theorie der doppelten Störung^{12,41} in eine Doppelsumme nach Potenzen von λ_H und λ_D entwickelt :

$$\begin{aligned}\Psi &= \sum_{m,n=0}^{\infty} \lambda_H^m \lambda_D^n \Psi(m,n) \\ E &= \sum_{m,n=0}^{\infty} \lambda_H^m \lambda_D^n E(m,n)\end{aligned}\tag{4-6}$$

Die gesamte Störenergie zweiter Ordnung ist nach (4-6)

$$\begin{aligned}E^{(2)} &= \lambda_H \lambda_D E^{(1,1)} \quad (\text{Heterokoppelenergie}) \\ &+ \lambda_H^2 E^{(2,0)} \quad (\text{Selbstkop-} \\ &\quad \text{pelener-} \\ &+ \lambda_D^2 E^{(0,2)} \quad \text{gien})\end{aligned}\tag{4-7}$$

Nach (1-18) ist die Spin - Spin - Koppelkonstante proportional zur Heterokoppelenergie zweiter Ordnung. Für das Molekül HD lautet die Konstante (in Hz - Einheiten)

$$J_{HD} = h^{-1} \lambda_H \lambda_D E^{(1,1)} (I_Z^H I_Z^D)^{-1} \tag{4-8}$$

Mit (4-1) und durch Einsetzen von (4-6) in die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$(\mathcal{H} - E) \Psi = 0 \quad (4-9)$$

erhält man bei Entwicklung bis zur zweiten Ordnung folgende Störgleichungsfamilie

a) die ungestörte Gleichung

$$[\mathcal{H}_0 - E^{(0,0)}] \Psi(0,0) = 0 \quad (4-10)$$

b) die entkoppelten Störgleichungen erster Ordnung

$$\begin{aligned} & [\mathcal{H}_0 - E^{(0,0)}] \Psi(1,0) + \\ & + [W_H - E^{(1,0)}] \Psi(0,0) = 0 \end{aligned}$$

(Störzentrum H)

(4-11)

$$\begin{aligned} & [\mathcal{H}_0 - E^{(0,0)}] \Psi(0,1) + \\ & + [W_D - E^{(0,1)}] \Psi(0,0) = 0 \end{aligned}$$

(Störzentrum D)

c) die gemischten Störgleichungen zweiter Ordnung

$$E^{(1,1)} \Psi(0,0) = [\mathcal{H}_0 - E^{(0,0)}] \Psi(1,1) +$$

$$\begin{aligned}
 &+ [W_H - E^{(1,0)}] \psi(0,1) + \\
 &+ [W_D - E^{(0,1)}] \psi(1,0)
 \end{aligned}
 \tag{4-12}$$

(Heterokopplung)

$$\begin{aligned}
 &E^{(2,0)} \psi(0,0) = \\
 &= [\mathcal{H}_0 - E^{(0,0)}] \psi(2,0) + [W_H - E^{(1,0)}] \psi(1,0)
 \end{aligned}
 \tag{4-13}$$

(Selbstkopplung am Zentrum H)

$$\begin{aligned}
 &E^{(0,2)} \psi(0,0) = \\
 &= [\mathcal{H}_0 - E^{(0,0)}] \psi(0,2) + [W_D - E^{(1,0)}] \psi(0,1)
 \end{aligned}
 \tag{4-14}$$

(Selbstkopplung am Zentrum D)

Zur Berechnung der Heterokoppelenergie und der (im Falle des FERMI⁸ - Kontakts divergierenden) Selbstkoppelenergien in (4-7) ist es aber nicht nötig, die gemischten Störgleichungen (4-12) bis (4-14) zu verwenden. Man kann zeigen, daß gemäß dem Interchange- Theorem von DALGARNO^{12,41} gilt :

$$\begin{aligned} E^{(1,1)} &= 2 \langle \psi(1,0) | W_D - E^{(0,1)} | \psi(0,0) \rangle \\ &= 2 \langle \psi(0,1) | W_H - E^{(1,0)} | \psi(0,0) \rangle \\ E^{(2,0)} &= \langle \psi(1,0) | W_H - E^{(1,0)} | \psi(0,0) \rangle \\ E^{(0,2)} &= \langle \psi(0,1) | W_D - E^{(0,1)} | \psi(0,0) \rangle \end{aligned}$$

(4-15)

(4-15) zeigt, daß die Berechnung der Störenergie zweiter Ordnung (4-7) und damit der Koppelkonstanten J_{HD} auf die Lösung einer der beiden entkoppelten Störgleichungen (4-11) zurückgeführt werden kann und daß es genügt, nur ein Störzentrum H oder D zu betrachten.

In der Praxis lassen sich die exakten Lösungen der Gleichungen (4-10) und (4-11) nicht angeben, man ist auf Näherungsmethoden angewiesen. In dieser Arbeit soll von der Variationsmethode Gebrauch gemacht werden.

4.1.3. Elektronenspin - Polarisierung im Molekül

Das Molekül HD werde in erster Ordnung durch Kontaktwechselwirkung am Zentrum H gestört. Dabei wirkt sich die

kernspinabhängige Kontaktstörung auf die Elektronen mit entgegengesetztem Spin verschieden aus. Um den Effekt der Elektronenspin - Polarisation (siehe auch 1.2.1.) zu beschreiben, wird die gestörte Molekülwellenfunktion Ψ^H aus verschiedenen Ortsteilen $\Phi^\uparrow$ und $\Phi^\downarrow$ für α - und β - Spin aufgebaut. Zweckmäßig ist der Ansatz⁴²

$$\Phi_{\downarrow}^{\uparrow} = \Phi_0 \pm \lambda_H \tilde{\Phi}_1^H \quad (4-16)$$

Φ_0 = Molekülorbital (MO) des ungestörten Grundzustandes

$\tilde{\Phi}_1^H$ = Stör - MO erster Ordnung des am Zentrum H gestörten Moleküls (ist Testfunktion im Variationsverfahren, s.u.)

Für die gestörte Molekülwellenfunktion Ψ^H wird die Ein-determinanten - Darstellung gewählt:

$$\Psi^H = \|\Phi^\uparrow(i)\alpha(i)\Phi^\downarrow(i)\beta(i)\| \quad i=1,2 \quad (4-17)$$

Die Ausführung der Determinante (4-17) ergibt

$$\Psi^H = N(\Psi_0 + \lambda_H \tilde{\Psi}_1^H)$$

mit

(4-18)

$$\Psi_0 = \Phi_0(1)\Phi_0(2)(\alpha\beta - \beta\alpha)\frac{1}{\sqrt{2}}$$

und

$$\Psi_1^H = [\tilde{\Phi}_1^H(1) \Phi_0(2) - \tilde{\Phi}_1^H(2) \Phi_0(1)] (\alpha\beta + \beta\alpha) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (4-18)$$

Aus (4-18) ist zu entnehmen, daß die Kontaktstörung dem ungestörten Singulett - Grundzustand Ψ_0 eine triplettartige Funktion Ψ_1^H beimischt.

Die unterschiedliche Form der Spinorbitale

$$\begin{aligned} \Phi^\uparrow_\alpha &= (\Phi_0 + \lambda_H \tilde{\Phi}_1^H) \alpha \\ \Phi^\downarrow_\beta &= (\Phi_0 - \lambda_H \tilde{\Phi}_1^H) \beta \end{aligned}$$

rührt daher, daß der Spinoperator S_z aus der Kontaktstörung

$$\lambda_H W_H = \lambda_H f_m(r, a) I_z^H S_z$$

auf die α - und β - Elektronenspinfunktionen einwirkt. Dadurch werden verschiedene Orbitale für verschiedene Spins erzeugt (Different Orbitals for Different Spins = DODS). Durch die Kontaktstörung kommt somit eine Korrelation des Bindungselektronenpaares im gestörten Molekülorbital zustande. Diese Paarkorrelation ermöglicht im wesentlichen die Wechselwirkung der Kernspins.

Im störungstheoretischen Verfahren (siehe 1.2.3.), das

hier nicht zur Anwendung kommt, lassen sich Korrelations-
effekte dadurch berücksichtigen, daß man die Konfigura-
tionswechselwirkung angeregter Tripletzustände mitnimmt⁵⁰
oder die Korrelation als zusätzliche Störung behandelt^{51,52}.
Letzteres Verfahren liefert bei MEYER⁵¹ einen Korrelations-
beitrag von 25 Prozent zur Kernspinkopplung in HD.

4.2. Die Raumanteile der gestörten Molekülwellenfunktion

4.2.1. LCAO - Bild

Im LCAO - Bild sei das normierte Grundzustands - MO

$$\begin{aligned}\Phi_0 &= N_0 (\varphi_0^H + \varphi_0^D) \\ N_0 &= [2 + 2 \langle \varphi_0^H | \varphi_0^D \rangle]^{-\frac{1}{2}}\end{aligned}\quad (4-19)$$

Die normierten 1s - Atomorbitale haben die Form

$$\varphi_0^N = \sqrt{\frac{\epsilon^3}{\pi}} e^{-\epsilon r_N} \quad N = H, D \quad (4-20)$$

$\epsilon = 1.2$ ist der COULSON'sche³⁹ Abschirmparameter, der
neuen der Abschirmkonstanten σ im HAMILTON - Operator

(4-2) die Elektronenabstoßung teilweise berücksichtigt.
Das Stör - MO erster Ordnung in (4-16) wird als kernspin-
abhängige Testfunktion

$$\tilde{\Phi}_1^H = \tilde{c}_H (\varphi_1^H + \varphi_0^D) I_Z^H \quad (4-21)$$

mit dem linearen Variationsparameter $\tilde{c}_H$ formuliert. (4-21)
besteht aus einer Linearkombination der Atomorbitale

φ_0^D = Atomorbital (AO) der Form (4-20)
(ungestörtes Zentrum D)

φ_1^H = Stör - AO, das aus der Störung des
Moleküls durch den Kontaktortsteil (4-4)
am Zentrum H hervorgeht
(gestörtes Zentrum H)

4.2.2. Das Stör - AO

Grundsätzlich könnte man als Stör - AO im Test -
Stör - MO (4-21) die exakte Lösung des atomaren 1s - (oder
2s -) Störproblems (siehe 3.1.) wählen. Beschränkt man
sich auf den 1s - Fall, so sollte das Stör - AO im wesent-
lichen den in Fig. 3-1 gezeigten Verlauf haben. Man darf
annehmen, daß der kernnahe, kurzreichweitige Teil der ato -
maren Lösung unverändert auf das Molekül übertragen werden
kann. Anders ist es bei dem in atomare (molekulare) Dimen-
sionen reichenden (langreichweitigen) Teil.

Die Veränderungen, welche dieser Teil der Störfunktion erster Ordnung beim Übergang vom Atom zum Molekül erfährt, sind nicht bekannt. Es erscheint daher sinnvoller, sich bei der Wahl des Stör - AOs in (4-21) von der exakten atomaren Lösung nur leiten zu lassen und sich auf eine Motivierung zu beschränken. Man kann dann sagen, daß der Ansatz für den mehr oder weniger unbekannten langreichweitigen Teil des Stör - AOs die Testfunktion im engeren Sinne darstellt.

Wie die exakte atomare 1s - Störfunktion erster Ordnung sei das hier verwendete Stör - AO nichtsingulär und bestehe aus einem kurz - und einem langreichweitigen Teil. In Anlehnung an den f - Funktionsansatz (3-4) sei

$$\begin{aligned}\varphi_1^H &= \varphi_{1,K}^H + \varphi_{1,L}^H = \\ &= \left(f_K^H + f_L^H + C_{AO} \right) \varphi_0^H = f^H \varphi_0^H\end{aligned}\tag{4-22}$$

φ_0^H habe die Form (4-20).

Als f - Funktion des kurzreichweitigen Terms in (4-22) wird

$$f_K^H = -\frac{1}{a} e^{-k_1 \frac{r_H}{a}} \left(k_1 \frac{r_H}{a} + 1 \right)\tag{4-23}$$

verwendet. In $r = 0$ gilt für (4-23)

$$\lim_{r \rightarrow 0} f_K^H = -a^{-1} \quad (\text{vergl. (3-11)})$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{d}{dr} f_K^H \right) = 0 \quad (\text{4-24})$$

(Minimum, quadratisches Verhalten in $r = 0$,
vergl. (3-12))

Die f - Funktion des langreichweitigen Terms in (4-22) sei linear in r (Testfunktion im engeren Sinne)

$$f_L^H = k_2 r_H \quad (\text{4-25})$$

Die Konstante c_{AO} in (4-22) wird durch die Orthogonalitätsbeziehung

$$\langle \varphi_1^H | \varphi_0^H \rangle = 0 \quad (\text{4-26})$$

bestimmt (vergl. (3-16)) und liefert

$$\begin{aligned} c_{AO} &= \langle \varphi_0^H | (f_K^H + f_L^H) \varphi_0^H \rangle = \\ &= \langle \varphi_0^H | f_L^H \varphi_0^H \rangle + O(a^2) = \\ &= -\frac{3}{2\varepsilon} k_2 + O(a^2) \end{aligned} \quad (\text{4-27})$$

d.h., nur der langreichweitige Teil von (4-22) bringt, ähnlich wie in (3-20), im Integral einen wesentlichen Beitrag.

k_1 und k_2 in (4-23) und (4-25) sind Anpassungskonstanten. Setzt man in φ_0^H formal $\varepsilon = 1$ und wählt $k_1 = 1/3$ bzw. $k_2 = 10$, so erhält man den in Fig. 4-1 dargestellten Verlauf des Stör - AOs (4-22) im Vergleich mit der exakten atomaren $1s$ - Störfunktion erster Ordnung. In $r = 0$ gilt

$$\lim_{r \rightarrow 0} \varphi_1^H = -a^{-1} \pi^{-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{3}{2} k_2 a + \dots \right)$$

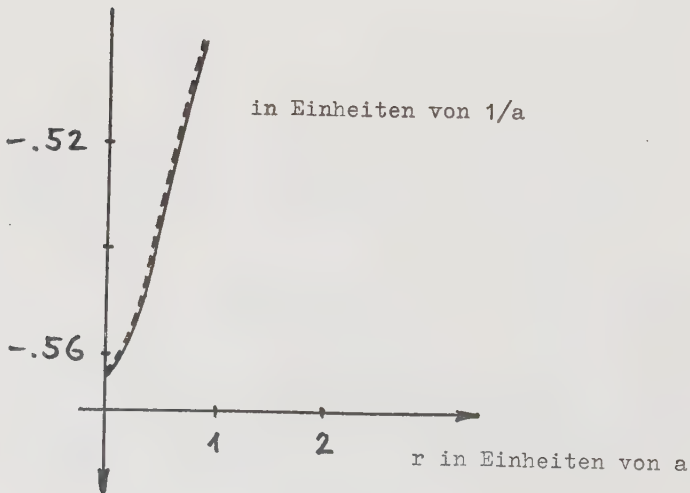
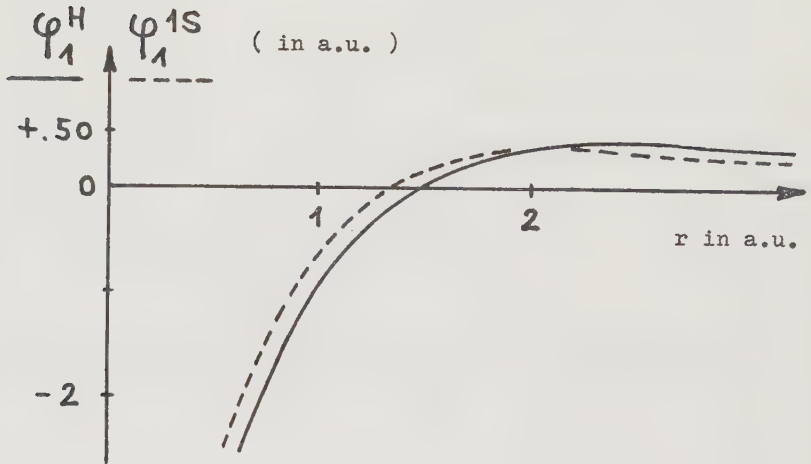
$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{d}{dr} \varphi_1^H \right) = +a^{-1} \pi^{-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{5}{2} k_2 a + \dots \right)$$

(vergl. (3-9) und (3-10)) (4-28)

Die Ortsfunktionen (4-23) und (4-25) sind als Ansätze zu verstehen, die bei geeigneter Wahl von k_1 und k_2 ihre Motivation durch die exakte Lösung (3-7) des atomaren Problems erfahren. Mit (4-24) und (4-28) ist Wert auf eine gute analytische Übereinstimmung im Bereich kleiner r und im Nullpunktsverhalten gelegt.

Die Möglichkeit, mit der exakten atomaren Störfunktion den räumlichen Verlauf einer molekularen Störfunktion erster Ordnung als Testfunktion im Variationsverfahren zu motivieren, ist bereits von anderen Autoren genutzt worden^{38,44,45}.

Fig. 4-1 : Vergleich zwischen φ_1^H und φ_1^{1S}
($\epsilon = 1$)



Bei Verwendung der singulären Kontaktortsteile von FERMI⁸ oder BLINDER²⁷ bzw. GREGSON et al.²⁸ entspricht das der Mitnahme singulärer Terme der Form r^{-1} und $\ln r$ in der molekularen Test - Störfunktion.

Die vorliegende Rechnung hat gegenüber den zitierten Arbeiten folgenden Vorteil:

Die aus dem nichtsingulären Kontaktortsteil $f_m(r,a)$ resultierenden atomaren Störfunktionen erster Ordnung sind nicht singulär in $r = 0$. Es ist daher möglich, die Mitnahme singulärer Terme zu vermeiden und, wie geschehen, eine nicht-singuläre molekulare Test - Störfunktion anzusetzen. Das hat große rechnerische Erleichterungen zur Folge.

4.2.3. Die räumliche Orthogonalisierung der molekularen Test - Störfunktion

Analog zum atomaren Fall (3-18) wird die Normierung der gestörten Molekülwellenfunktion (4-18) mit

$$\langle \Psi^H | \Psi^H \rangle = 1 + O(\lambda_H^2) \quad (4-29)$$

gefordert. Diese Bedingung ist bei der Berechnung von Erwartungswerten zweiter Ordnung nötig⁴⁰. (4-29) ist äquivalent zu der Orthogonalitätsbedingung

$$\langle \Psi_0 | \Psi_1^H \rangle = 0 \quad (4-30)$$

wobei

$$\langle \Phi_0 | \tilde{\Phi}_1^H \rangle = 0 \quad (4-31)$$

d.h., das Stör - MO erster Ordnung soll räumlich orthogonal zum ungestörten Grundzustands - MO sein.

Nach dem SCHMIDT'schen Orthogonalisierungsverfahren ist das orthogonalisierte Stör - MO

$$\tilde{\Phi}_1^H = C_{M0} \Phi_0 + \tilde{\Phi}_1^H \quad (4-32)$$

und

$$\begin{aligned} C_{M0} &= - \langle \tilde{\Phi}_1^H | \Phi_0 \rangle / \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \frac{N_1}{N_0} \left(1 + \frac{S_1 + C_{A0} S_0}{1 + S_0} \right) \tilde{C}_H I_Z^H \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} S_0 &= \langle \Psi_0^H | \Psi_0^D \rangle \\ S_1 &= \langle \Psi_1^H | \Psi_0^D \rangle \\ N_0^{-2} &= \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle \\ N_1^{-2} &= \langle \tilde{\Phi}_1^H | \tilde{\Phi}_1^H \rangle \end{aligned} \quad (4-33)$$

c_{AO} in (4-32) ist die atomare Orthogonalisierungskonstante (4-27).

Definiert man

$$S := -(S_1 + c_{AO} S_0) / (1 + S_0)$$

$$C_0^{MO} := \frac{1}{2} (S + 1) \quad (4-34)$$

$$C_1^{MO} := \frac{1}{2} (S - 1) + c_{AO}$$

so lautet das Test - Stör - MO (4-21) in orthogonalisierter Form (siehe Fig. 4-2)

$$\tilde{\Phi}_1^H = N_1 \tilde{C}_H \left[(f^H + C_1^{MO}) \varphi_0^H + C_0^{MO} \varphi_0^D \right] I_Z^H \quad (4-35)$$

Die Bedingung (4-31) enthält die physikalische Aussage, daß die durch Kontaktwechselwirkung am Zentrum H polarisierte Spindichte (siehe (4-16) und Fig. 4-2)

$$S^S = |\Phi \uparrow|^2 - |\Phi \downarrow|^2 = \quad (4-36)$$

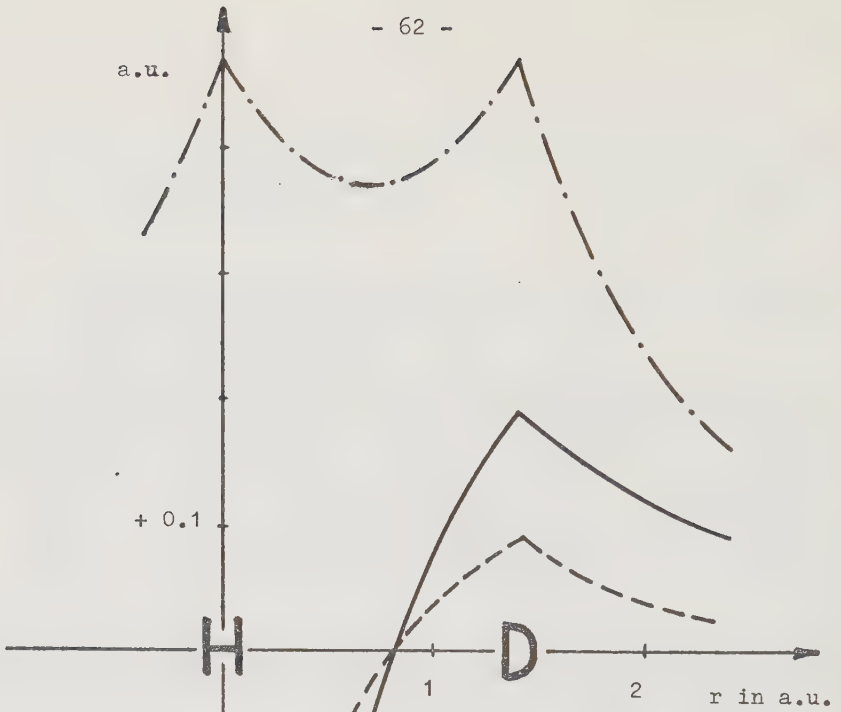
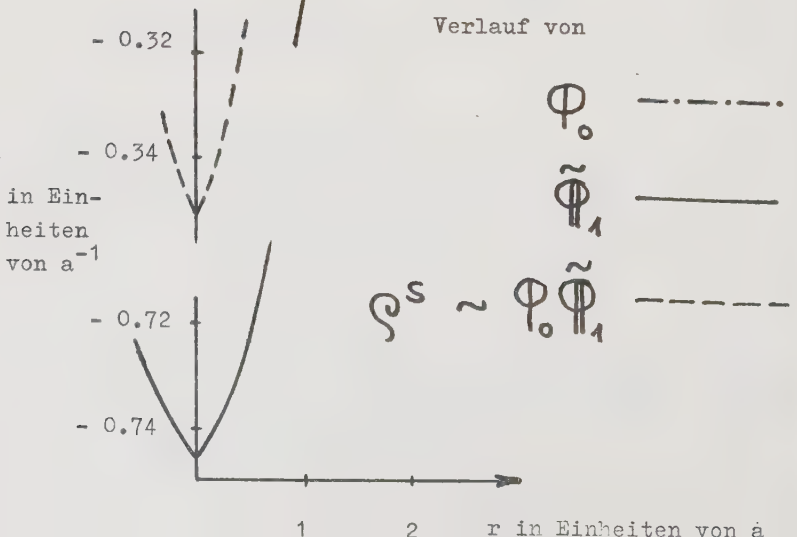


Fig. 4-2 :

Verlauf von



$$= |(\Phi_0 + \lambda_H \tilde{\Phi}_1^H)|^2 - \\ - |(\Phi_0 - \lambda_H \tilde{\Phi}_1^H)|^2 = 4\lambda_H \Phi_0 \tilde{\Phi}_1^H$$

über den Raum integriert, identisch verschwindet⁴⁰.

4.3. Die Bestimmung der Koppelkonstante J_{HD} durch HYLLERAAS - Variation

4.3.1. Variation der Selbstkoppelenergie

Für das Molekül HD, gestört durch Kontaktwechsel-
wirkung $\lambda_H W_H$ am Zentrum H, läßt sich das HYLLERAAS -
Funktional¹²

$$\langle \lambda_H \tilde{\Psi}_1^H | \mathcal{H}_0 - E_0 | \lambda_H \tilde{\Psi}_1^H \rangle + \\ + 2 \langle \lambda_H \tilde{\Psi}_1^H | \lambda_H W_H - E_1^H | \Psi_0 \rangle = \\ = \lambda_H^2 \tilde{E}_2^{(H,H)} \quad (4-37)$$

definieren, wobei

$\mathcal{H}_0, \Psi_0, W_H$ siehe (4-2), (4-3) und (4-18).

$\tilde{\Psi}_1^H$ = molekulare Test - Störfunktion erster Ordnung
des am Zentrum H gestörten Moleküls, räumlich
orthogonal zum Grundzustand Ψ_0 (siehe 4.2.3.).

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_0 | \Psi_0 \rangle$$

= Energie des ungestörten Grundzustandes

$$E_1^H = \langle \Psi_0 | \lambda_H W_H | \Psi_0 \rangle$$

= molekulare Störenergie erster Ordnung (ver-
schwindet im Falle eines Singulettts Ψ_0)

Das Funktional (4-37) ist einer der beiden entkoppelten
Störgleichungen (4-11) so zugeordnet, daß mit (4-15)

$$\lambda_H^2 \tilde{E}_2(H,H) = \lambda_H^2 E(2,0)$$

wenn

$$\tilde{\Psi}_1^H \equiv \Psi(1,0)$$

(4-38)

Mit anderen Worten: (4-37) definiert eine der Selbstkoppel-
energien aus (4-7). Die Minimumsbedingung

$$\frac{\partial [\lambda_H^2 \tilde{E}_2(H,H)]}{\partial \tilde{c}_H} = 0 \quad (4-39)$$

liefert dann eine obere energetische Schranke, d.h.

$$\lambda_H^2 \tilde{E}_2(H,H)(\tilde{c}_H^*) \geq \lambda_H^2 E(2,0) \quad (4-40)$$

Der dieser Variation der Selbstkoppelenergie entstammende Wert $\tilde{c}_H^*$ des Variationsparameters $\tilde{c}_H$ wird zur Berechnung der Heterokoppelenergie in (4-7) bzw. (4-15) und damit zur Bestimmung der Koppelkonstante (4-8) herangezogen.

Das Verfahren geht auf DAS und BERSOHN²⁶ zurück, die ebenfalls ein HILLERAAS - Funktional für die Selbstkoppelenergie eines Störkerns aufstellen. Sie benützen dabei allerdings den FERMI⁸ - Kontaktoperator und eine Test - Störfunktion, in der singuläre Terme fehlen (einfacher Polynomansatz mit elliptischen Koordinaten). Aufgrund der Divergenz der Selbstkoppelenergieterme im Falle des FERMI⁸-Kontakts^{20,21} ist die Methode von DAS und BERSOHN²⁶ mathematisch nicht gesichert.

Diese Schwierigkeit ist bei Verwendung des nichtsingulären Kontaktortsteils (4-4) behoben, da mit ihm die Selbstkoppelenergien endlich werden.

Im Funktional (4-37) kann man über die Elektronenspins integrieren und den Raumanteil der Molekülfunktionen ausreduzieren. Dann bekommt man das nur noch ortsabhängige Einelektronenfunktional

$$\begin{aligned}
 & 2 \langle \lambda_H \tilde{\Phi}_1^H | h_0 - \varepsilon_0 | \lambda_H \tilde{\Phi}_1^H \rangle + \\
 & + 4 \langle \lambda_H \tilde{\Phi}_1^H | \lambda_H f_m(r_H, a) I_z^H | \Phi_0 \rangle = \\
 & = \lambda_H^2 \tilde{E}_2(H, H)
 \end{aligned}
 \tag{4-41}$$

mit

$$\tilde{\Phi}_1^H = \text{Test - Stör - MO erster Ordnung (4-35)}$$

$$\Phi_0 = \text{ungestörtes Grundzustands - MO (4-19)}$$

$$h_0 = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1-\sigma}{r_H} - \frac{1-\sigma}{r_D}$$

= ungestörter Einelektronen - HAMILTON - Operator

$$\varepsilon_0 = \langle \Phi_0 | h_0 | \Phi_0 \rangle$$

= Einelektronenenergie des ungestörten Grundzustandes.

Die elektrostatische Kernwechselwirkung fällt in $h_0 - \varepsilon_0$ heraus.

Zur Ausführung der linearen Variation werden folgende Bezeichnungen eingeführt

$$N_1 \tilde{c}_H |\tilde{H}\rangle := |\tilde{\Phi}_1^H\rangle$$

$$f_m^H := f_m(r_H, a)$$

(4-42)

$$|| := |h_0 - \varepsilon_0|$$

$$|0\rangle := |\Phi_0\rangle$$

Das Funktional für die Selbstkoppelenergie (4-37) lautet mit der Notation (4-42)

$$\begin{aligned}
 & [2\tilde{c}_H^2 N_1^2 \langle \lambda_H \tilde{H} | \lambda_H \tilde{H} \rangle + \\
 & + 4\tilde{c}_H N_1 \langle \lambda_H \tilde{H} | \lambda_H f_m^H | 0 \rangle] (I_z^H)^2 = \\
 & = \lambda_H^2 \tilde{E}_2^{(H,H)}
 \end{aligned} \tag{4-43}$$

Die Minimumsbedingung (4-39) liefert für den Variationsparameter $\tilde{c}_H^*$ den Ausdruck

$$\tilde{c}_H^* = - \langle \tilde{H} | f_m^H | 0 \rangle / \langle \tilde{H} | \tilde{H} \rangle N_1 \tag{4-44}$$

Mit (4-15) und (4-44) findet man die Heterokoppelenergie

$$\begin{aligned}
 \lambda_H \lambda_D \tilde{E}_2^{(H,D)} &= \\
 &= 2 \langle \lambda_H \tilde{\Psi}_1^H | \lambda_D W_D | \Psi_0 \rangle
 \end{aligned} \tag{4-45}$$

In Einelektronennäherung ergibt sich nach Spinintegration

$$\begin{aligned}
 \lambda_H \lambda_D \tilde{E}_2^{(H,D)} &= \\
 &= 4 \langle \lambda_H \tilde{\Phi}_1^H(\tilde{c}_H^*) | \lambda_D f_m^D I_z^D | \Phi_0 \rangle = \\
 &= 4 \tilde{c}_H^* N_1 \langle \lambda_H \tilde{H} | \lambda_D f_m^D | 0 \rangle I_z^H I_z^D
 \end{aligned}$$

und schließlich

$$\lambda_H \lambda_D \tilde{E}_2^{(H,D)} = \quad (4-46)$$

$$= -4 \lambda_H \lambda_D \frac{\langle 0 | f_m^H | \tilde{H} X \tilde{H} | f_m^D | 0 \rangle}{\langle \tilde{H} | \tilde{H} \rangle} I_Z^H I_Z^D$$

unabhängig von der Normierungskonstante N_1 des Test -
Stör - MOs (4-35).

Gemäß (4-8) erhält man für die Koppelkonstante (in a.u.)

$$\tilde{J}_{HD} = (2\pi)^{-1} \lambda_H \lambda_D \tilde{E}_2^{(H,D)} (I_Z^H I_Z^D)^{-1}$$

($h = 2\pi$ a.u.)

Die Umrechnung von atomaren Einheiten in Hertz (Hz) erfolgt
durch den Faktor³⁸

$$F = 2.95 \quad (4-47)$$

Die Koppelkonstante in Hz ist dann

$$\tilde{J}_{HD} = -F \frac{\langle 0 | f_m^H | \tilde{H} X \tilde{H} | f_m^D | 0 \rangle}{\langle \tilde{H} | \tilde{H} \rangle} \quad (4-48)$$

4.3.2. Variation der Gesamtenergie

Es werde das HYLLEBRANDS - Funktional¹²

$$\begin{aligned} \tilde{E}_2 = & 2 \langle \tilde{\Phi}_1^{(H,D)} | h_0 - \epsilon_0 | \tilde{\Phi}_1^{(H,D)} \rangle + \\ & + 4 \langle \tilde{\Phi}_1^{(H,D)} | \lambda_H W_H + \lambda_D W_D | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (4-49)$$

definiert. Wie in (4-41) sei über die Elektronenspins bereits integriert und der Raumteil der Molekülfunktionen ausreduziert, so daß (4-49) ein nur noch ortsabhängiges Einelektronen - Funktional darstellt.

Im Gegensatz zum Funktional (4-41) für die Selbstkoppel - energie werde das Test - Stör - MO durch die Linearkombination

$$\begin{aligned} |\tilde{\Phi}_1^{(H,D)}\rangle &= |\lambda_H \tilde{\Phi}_1^H\rangle + |\lambda_D \tilde{\Phi}_1^D\rangle = \\ &= N_1 [\tilde{c}_H |\lambda_H \tilde{H}\rangle I_z^H + \\ &\quad + \tilde{c}_D |\lambda_D \tilde{D}\rangle I_z^D] \end{aligned} \quad (4-50)$$

beschrieben. $\tilde{c}_H$ und $\tilde{c}_D$ sind lineare Variationsparameter.

Mit (4-50) ist das Funktional (4-49) äquivalent zu der

Summe der beiden entkoppelten Störgleichungen (4-11), welche ausreduziert in Einelektronen - Näherung die Gestalt

$$\begin{aligned}(h_o - \varepsilon_o)|H\rangle + f_m^H|o\rangle &= 0 \\ (h_o - \varepsilon_o)|D\rangle + f_m^D|o\rangle &= 0\end{aligned}\tag{4-51}$$

haben. Die Symbolik in (4-50), (4-51) und im folgenden richtet sich nach (4-42).

Mit (4-50) lautet das Funktional (4-49)

$$\begin{aligned}\tilde{E}_2(\tilde{c}_H, \tilde{c}_D) &= 2[\tilde{c}_H^2 \langle \tilde{H} \| \tilde{H} \rangle + \\ &+ 2\tilde{c}_H \langle \tilde{H} | f_m^H | o \rangle] \lambda_H^2 (I_Z^H)^2 + \\ &+ 2[\tilde{c}_D^2 \langle \tilde{D} \| \tilde{D} \rangle + \\ &+ 2\tilde{c}_D \langle \tilde{D} | f_m^D | o \rangle] \lambda_D^2 (I_Z^D)^2 + \\ &+ 2[\tilde{c}_H \tilde{c}_D \langle \tilde{H} \| \tilde{D} \rangle + \\ &+ 2\tilde{c}_H \langle \tilde{H} | f_m^D | o \rangle + 2\tilde{c}_D \langle \tilde{D} | f_m^H | o \rangle + \\ &+ \tilde{c}_D \tilde{c}_H \langle \tilde{D} \| \tilde{H} \rangle] \lambda_H \lambda_D I_Z^H I_Z^D\end{aligned}\tag{4-52}$$

Die RITZ - Ableitungen

$$\frac{\partial \tilde{E}_2}{\partial \tilde{c}_H} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \tilde{E}_2}{\partial \tilde{c}_D} = 0 \quad (4-53)$$

führen auf ein lineares, inhomogenes Gleichungssystem in $\tilde{c}_H$ und $\tilde{c}_D$, das in kompakter Schreibweise

$$\begin{aligned} H_1 &:= \langle \tilde{H} | \tilde{H} \rangle = \langle \tilde{D} | \tilde{D} \rangle \\ H_2 &:= \langle \tilde{H} | \tilde{D} \rangle = \langle \tilde{D} | \tilde{H} \rangle \\ K_1 &:= \langle \tilde{H} | f_m^H | 0 \rangle = \langle \tilde{D} | f_m^D | 0 \rangle \\ K_2 &:= \langle \tilde{H} | f_m^D | 0 \rangle = \langle \tilde{D} | f_m^H | 0 \rangle \end{aligned} \quad (4-54)$$

die Form

$$\begin{aligned} \tilde{c}_H \lambda_H H_1 I_Z^H + \tilde{c}_D \lambda_D H_2 I_Z^D + \\ + \lambda_H K_1 I_Z^H + \lambda_D K_2 I_Z^D = 0 \end{aligned} \quad (4-55)$$

$$\begin{aligned} \tilde{c}_H \lambda_H H_2 I_Z^H + \tilde{c}_D \lambda_D H_1 I_Z^D + \\ + \lambda_H K_2 I_Z^H + \lambda_D K_1 I_Z^D = 0 \end{aligned}$$

annimmt.

Das System (4-55) besitzt die kernspinabhängigen Lösungen

$$\begin{aligned}\tilde{c}_H^* &= \\ &= \frac{(H_1 K_2 - H_2 K_1) \lambda_D I_Z^D + (H_1 K_1 - H_2 K_2) \lambda_H I_Z^H}{(H_2^2 - H_1^2) \lambda_H I_Z^H} \\ \tilde{c}_D^* &= \quad \quad \quad (4-56) \\ &= \frac{(H_1 K_2 - H_2 K_1) \lambda_H I_Z^H + (H_1 K_1 - H_2 K_2) \lambda_D I_Z^D}{(H_2^2 - H_1^2) \lambda_D I_Z^D}\end{aligned}$$

Die Variationsenergie, abhängig von $\tilde{c}_H^*$ und $\tilde{c}_D^*$, ist dann

$$\begin{aligned}\tilde{E}_2(\tilde{c}_H^*, \tilde{c}_D^*) &= \quad \quad \quad (4-57) \\ &= \lambda_H^2 \tilde{E}_2^{(H,H)} + \lambda_D^2 \tilde{E}_2^{(D,D)} + \lambda_H \lambda_D \tilde{E}_2^{(H,D)}\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}\tilde{E}_2^{(H,H)} &= \\ &= -2(I_Z^H)^2 \frac{[2 K_1 K_2 H_2 - (K_1^2 + K_2^2) H_1]}{H_2^2 - H_1^2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tilde{E}_2(D,D) &= \\ &= -2(I_z^D)^2 \frac{[2K_1K_2H_2 - (K_1^2 + K_2^2)H_1]}{H_2^2 - H_1^2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tilde{E}_2(H,D) &= \\ &= 4(I_z^H I_z^D) \frac{[2K_1K_2H_1 - (K_1^2 + K_2^2)H_2]}{H_2^2 - H_1^2}\end{aligned}$$

Für den Fall, daß $|\hat{H}\rangle$ und $|\tilde{D}\rangle$ identisch mit den exakten Lösungen $|H\rangle$ und $|D\rangle$ von (4-51) sind, kann man schreiben

$$\begin{aligned}\langle H|H\rangle &= -\langle H|f_m^H|0\rangle \\ \langle H|D\rangle &= -\langle H|f_m^D|0\rangle\end{aligned}\tag{4-58}$$

(H und D sind in (4-58) austauschbar)

und die Variationsenergie (4-57) geht über in

$$\begin{aligned}E_2 &= 2\lambda_H^2 \langle H|f_m^H|0\rangle (I_z^H)^2 \\ &+ 2\lambda_D^2 \langle D|f_m^D|0\rangle (I_z^D)^2 \\ &+ 4\lambda_H\lambda_D \langle H|f_m^D|0\rangle (I_z^H I_z^D)\end{aligned}\tag{4-59}$$

d.h., die Variationsenergie ist dann gleich der exakten Gesamtenergie zweiter Ordnung in Eielektronen - Näherung

$$\tilde{E}_2 = E_2 = \quad (4-60)$$

$$= \lambda_H^2 E_2^{(H,H)} + \lambda_D^2 E_2^{(D,D)} + \lambda_H \lambda_D E_2^{(H,D)}$$

Das Funktional (4-49) erfaßt mit (4-50) die Variation der Gesamtenergie zweiter Ordnung und man hat mit $\tilde{E}_2$ eine obere Schranke für diese Energie vorliegen:

$$\tilde{E}_2 \geq E_2 \quad (4-61)$$

Die aus der Variation der Gesamtenergie hervorgehende Heterokoppelenergie

$$\begin{aligned} \lambda_H \lambda_D \tilde{E}_2^{(H,D)} = & \quad (4-62) \\ = 4 \lambda_H \lambda_D (I_z^H I_z^D) \frac{[2 K_1 K_2 H_1 - (K_1^2 + K_2^2) H_2]}{H_2^2 - H_1^2} \end{aligned}$$

kann ihrerseits wiederum zur Berechnung der Koppelkonstante (4-8) verwendet werden.

Die Umrechnung von atomaren Einheiten in Hertz erfolgt mit dem Faktor (4-47).

4.3.3. Variation des Kreuzterms der Gesamtenergie

Setzt man schließlich das Funktional (4-49) mit dem Test - Stör - MO (4-50) an und behält nur Kreuzterme bei, d.h.

$$\begin{aligned} \tilde{E}_2(H,D) &= \\ &= \left\{ 2 \langle \tilde{\Phi}_1^{(H,D)} | h_0 - \varepsilon_0 | \tilde{\Phi}_1^{(H,D)} \rangle + \right. \\ &\quad \left. + 4 \langle \tilde{\Phi}_1^{(H,D)} | \lambda_H W_H + \lambda_D W_D | \Phi_0 \rangle \right\}_{H,D} \end{aligned} \quad (4-63)$$

so führt dieses unvollständige HILLERAAS - Funktional (siehe auch (1-29)) auf

$$\begin{aligned} \tilde{E}_2(H,D)(\tilde{C}_H, \tilde{C}_D) &= \\ &= 2 \left[\tilde{C}_H \tilde{C}_D \langle \tilde{H} \| \tilde{D} \rangle + \tilde{C}_D \tilde{C}_H \langle \tilde{D} \| \tilde{H} \rangle + \right. \\ &\quad + 2 \tilde{C}_H \langle \tilde{H} | f_m^D | 0 \rangle + \\ &\quad \left. + 2 \tilde{C}_D \langle \tilde{D} | f_m^H | 0 \rangle \right] \lambda_H \lambda_D I_Z^H I_Z^D \end{aligned} \quad (4-64)$$

und, der Schreibweise (4-42), (4-54) folgend, mit der Bedingung (4-53) auf die entkoppelten linearen Gleichungen in

$\tilde{c}_H$ und $\tilde{c}_D$

$$\begin{aligned}\tilde{c}_H H_2 + K_2 &= 0 \\ \tilde{c}_D H_2 + K_2 &= 0\end{aligned}\tag{4-65}$$

mit den Lösungen

$$\tilde{c}_H^* = \tilde{c}_D^* = - \frac{K_2}{H_2}\tag{4-66}$$

Als Variationsenergie, abhängig von $\tilde{c}_H^*$ und $\tilde{c}_D^*$, ergibt sich

$$\begin{aligned}\lambda_H \lambda_D \tilde{E}_2(H, D) &= \\ &= -4 \lambda_H \lambda_D I_Z^H I_Z^D \frac{K_2^2}{H_2}\end{aligned}\tag{4-67}$$

Diese Heterokoppelenergie, dem (unvollständigen) HYLLERAAS-Funktional (4-63) für den energetischen Kreuzterm zugeordnet, wurde von verschiedenen Autoren^{20,24,45} zur Berechnung der Koppelkonstante herangezogen. SCHÄFER und YARIS²⁰ weisen darauf hin, daß (4-67) nur einem Stationaritätsprinzip unterliegt (siehe auch 1.3.3.). Die Zweifel an der physikalischen Relevanz des mit dieser Methode gewonnenen Ergebnisses haben sich verdichtet^{40,44,45}.

4.4. Rechenergebnisse und Diskussion

Die in 4.3.1. bis 4.3.3. geschilderten (Stör-) Variationsverfahren liefern für die Spin - Spin - Koppelkonstante J_{HD} folgende Werte:

a) bei Variation eines Selbstkoppelenergieterms

$$\tilde{J}_{HD}^S = 16.93 [1 + \mathcal{O}(a)] \text{ (Hz)}$$

b) bei Variation der Gesamtenergie

$$\tilde{J}_{HD}^G = 26.44 [1 + \mathcal{O}(a)] \text{ (Hz)}$$

c) bei Variation des Kreuzterms der Gesamtenergie

$$\tilde{J}_{HD}^H = 39.01 [1 + \mathcal{O}(a)] \text{ (Hz)}$$

d) experimenteller Wert⁴⁶

$$J_{HD}^{\text{exp.}} = 42.94 \pm 0.1 \text{ (Hz)}$$

Der modifizierte, nichtsinguläre Kontaktortsteil $f_m(r,a)$ führt zu Erwartungswerten der Heterokoppel - Störenergie zweiter Ordnung (und damit von J_{HD}), die in Termen des Verhältnisses

$$a/a_0 = a \text{ (a.u.)} = 0 (10^{-6}) \text{ a.u.}$$

(a_0 ist der Bohr'sche Radius, siehe auch (2-36))

hyperfeinkorrigiert sind.

Durch den Parameter a wird die endliche Ausdehnung des magnetischen Kernmoments berücksichtigt. Im Falle des H - Atoms wurde ein größenordnungsmäßiger Schätzwert für a angegeben. In der Molekülrechnung wird auf Größenunterschiede der subatomaren Länge a bei verschiedenen Kernen H und D verzichtet (siehe (4-4)). Die Größe a wird hier als Parameter mit der rein qualitativen Eigenschaft angesehen, endlich und sehr klein gegenüber atomaren bzw. molekularen Dimensionen zu sein (empirischer Befund), d.h.

$$a \ll a_0$$

Das hat folgende formale, mathematische Konsequenzen:

- a) Aufgrund der Endlichkeit von a wird singuläres Verhalten des Kontaktoperators und der durch ihn gestörten Elektronenwellenfunktion am kernort $r = 0$ vermieden.
- b) Die Moleküle H_2 und HD unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Elektronenwellenfunktionen nicht, wie in 4.1.1. vereinbart.

c) Mit b) ist die Beziehung^{11,13}

$$J_{HH} = \frac{\gamma_H}{\gamma_D} J_{HD} = 6.514 J_{HD} \quad (4-68)$$

erfüllt, durch welche sich die der Messung nicht zu -
gängliche Koppelkonstante von H_2 mittels der meßbaren
Konstante von HD angeben läßt. In der vorliegenden Rech-
nung wird demnach J_{HD} nach der zu (4-68) reziproken Re-
lation

$$J_{HD} = \frac{\gamma_D}{\gamma_H} J_{HH} = 0.154 J_{HH}$$

bestimmt. Der zahlenmäßige Unterschied zwischen J_{H_2} und
 J_{HD} ist also unabhängig von der Rechnung von vorneherein
festgelegt.

- d) Quantitativ tritt der Parameter a im Ergebnis in vernach-
lässigbar kleinen Korrekturtermen auf und ist zahlen -
mäßig nicht von Interesse.
- e) Die limes - Bildung $a \rightarrow 0$ in (2-39) ist als formale,
mathematische Operation zu verstehen.

Die Selbstkoppelenergien, welche im Falle des FERMI⁸ - Kon-
takts divergieren, d.h. $-\infty$ sind, werden bei Verwendung
des nichtsingulären Kontaktortsteils $f_m(r,a)$ endlich:

$$\lambda_H^2 \tilde{E}_2(H,H) \sim -a^{-1}$$

$$\lambda_D^2 \tilde{E}_2(D,D) \sim -a^{-1}$$

Sie unterscheiden sich von der Heterokoppelenergie

$$\lambda_H \lambda_D \tilde{E}_2^{(H,D)} = \tilde{E}_{HD}$$

um fünf bis sechs Größenordnungen, wenn man den Schätzwert (2-36) des Parameters a annimmt. Die Selbstkoppelenergien interessieren, wie der Parameter a , quantitativ nicht; denn die Heterokoppelenergie allein trägt dem experimentellen Befund (1-18) Rechnung.

In der vorliegenden Molekülrechnung wirken die Selbstkoppelenergien, ähnlich wie a (endlich und klein gegenüber Moleküldimensionen), als Größen mit der qualitativen Eigenschaft, endlich und groß gegen die Heterokoppelenergie zu sein:

$$\tilde{E}_2^{(H,H)}, \tilde{E}_2^{(D,D)} \gg \tilde{E}_2^{(H,D)}$$

Durch ihre Endlichkeit wird die Gesamtenergie zweiter Ordnung

$$\tilde{E}_{HH} + \tilde{E}_{DD} + \tilde{E}_{HD} = \tilde{E}_2$$

endlich und physikalisch sinnvoll (variierbar).

Die Länge a und die Selbstkoppelenergie, welche in drastischer Weise molekulare Verhältnisse räumlich unter- bzw. energetisch überschreiten, sind im molekularen Rechenergebnis quantitativ nicht von Belang. Doch die qualitative Eigenschaft beider Größen, endlich zu sein, macht eine korrekte mathematische Behandlung der Stör - Variation erst möglich.

Bekanntlich^{26,51} ist bei störungstheoretischer Berechnung der Koppelkonstante $J_{NN'}$, (siehe 1.2.3.) die Differenz zweier großer Summen zu bilden:

$$J_{NN'} \sim S_g - S_u$$

In S_g und S_u werden Integrale über die bezüglich Inversion am Molekülzentrum geraden bzw. ungeraden angeregten Triplettzustände aufsummiert. S_g und S_u enthalten die indirekte Selbstkopplung der Kerne, welche im Fall des δ - Kontaktpotentials divergiert⁵¹. Die Unvollständigkeit des Satzes der angeregten Zustände (Endlichkeit der verwendeten Basis) ist der Grund dafür, daß S_g und S_u in der Praxis nicht divergieren, sondern groß und endlich bleiben.

Es liegt nahe, im Variationsverfahren die Heterokoppelenergie (und damit die Koppelkonstante) formal als Differenzwert von Gesamt - und Selbstkoppelenergie anzuschreiben, d.h.

$$E_{HD} = E_2 - (E_{HH} + E_{DD})$$

also auch als Ergebnis der Differenzbildung zweier großer, endlicher Größen.

Das in dieser Arbeit vorgeführte Variationsverfahren hat gegenüber dem Störverfahren folgenden Vorteil:

Die Differenzbildung ist im Störverfahren ein quantitatives numerisches Problem. Man denke dabei an die Frage, bis zu welcher Höhe man die Werte von S_g und S_u anwachsen lassen

kann (Größe der Basis), ohne die numerische Genauigkeit in Frage zu stellen.

Im Variationsverfahren entfällt diese Schwierigkeit; hier wird die numerische Abhängigkeit des Ergebnisses von der Größe der Basis und damit von der Selbstkoppelenergie umgangen. Die Selbstkoppelenergie spielt keine quantitative Rolle mehr, sondern nur noch eine qualitative. Dies wird durch Einführung der kleinen Länge a erreicht.

Zur Erläuterung des Begriffes " Selbstkopplung im Molekül " sei folgendes bemerkt:

Die Störenergie zweiter Ordnung eines durch Kontaktwechselwirkung K gestörten Atoms lautet

$$\langle \psi_1 | K | \psi_0 \rangle = E_2^{\text{Atom}}$$

ψ_0 = ungestörte atomare s - Funktion

ψ_1 = atomare Stör - s - Funktion erster Ordnung

Geht man zum Molekül AB im LCAO - MO - Bild über, d.h.

$$\Phi_0 \sim \psi_0^A + \psi_0^B \quad (\text{ungestörtes MO})$$

$$\Phi_1^A \sim \psi_1^A + \psi_0^B \quad (\text{Stör - MO erster Ordnung,} \\ \text{Störung in A})$$

$$\Phi_1^B \sim \psi_1^B + \psi_0^A \quad (\text{Stör - MO erster Ordnung,} \\ \text{Störung in B}),$$

so erhält man als Störenergie zweiter Ordnung des durch Kon-

taktwechselwirkung gestörten Moleküls

$$\langle \varphi_1^A + \varphi_1^B | K_A + K_B | \varphi_0 \rangle = E_2^{\text{Molekül}}$$

Die sog. Selbstkoppelenergien

$$\langle \varphi_1^N | K_N | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_1^N | K_N | \varphi_0^N \rangle + \dots$$

$$N = A, B$$

lassen sich dann als Beiträge der atomaren Bestandteile des Moleküls zu $E_2^{\text{Molekül}}$ verstehen.

Im folgenden sollen einige durch die Rechnung mit dem modifizierten Kontaktoperator $f_m(r, a)$ bedingte, qualitative Ergebnisse diskutiert werden.

Bei der Molekülintegration lassen sich zwei Integraltypen unterscheiden, die in (4-54) mit K_1 und H_1 bzw. K_2 und H_2 bezeichnet sind. Es stellt sich heraus, daß zu ersteren im wesentlichen Einzentrenintegrale beitragen, in denen der kurzreichweitige Teil $\varphi_{1,K}$ des Stör - MOs (4-21) wirksam ist:

$$K_1 \sim \langle \varphi_{1,K}^N | f_m(r_N, a) | \varphi_0^N \rangle + \dots$$

$$H_1 \sim \langle \varphi_{1,K}^N | h_0 - \epsilon_0 | \varphi_{1,K}^N \rangle + \dots$$

$$N = H, D$$

K_1 und H_1 sollen deshalb als kurzreichweitige Integrale am Zentrum N bezeichnet werden.

Dagegen tragen zu K_2 und H_2 hauptsächlich Ein- und Zweizentrenintegrale bei, in denen vorwiegend der langreichweitige Teil $\varphi_{1,L}$ des Stör-MOs (4-21) wirkt:

$$K_2 \sim \langle \varphi_{1,L}^N | f_m(r_{N'}, a) | \varphi_0^N + \varphi_0^{N'} \rangle + \dots$$

$$H_2 \sim \langle \varphi_{1,L}^N | h_0 - \varepsilon_0 | \varphi_{1,L}^{N'} \rangle + \dots$$

$$N \vee N' = H, D$$

K_2 und H_2 lassen sich daher mit langreichweitigen Integralen identifizieren.

Ein Vergleich der aus den drei verschiedenen Variationsverfahren 4.3.1. bis 4.3.3. gewonnenen heterokoppelenergien zur Berechnung der Koppelkonstante

$$\tilde{E}_{HD}^S \sim - \frac{4K_1 K_2}{H_1} \quad \left(\text{Variation eines Selbstkoppelenergieterms, siehe (4-46)} \right)$$

$$\tilde{E}_{HD}^G \sim \frac{4[2K_1 K_2 H_1 - (K_1^2 + K_2^2) H_2]}{H_2^2 - H_1^2}$$

(Variation der Gesamtenergie, siehe (4-62))

$$\tilde{E}_{HD}^H \sim - \frac{4 K_2^2}{H_2} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Variation des Kreuzterms} \\ \text{der Gesamtenergie,} \\ \text{siehe (4-67)} \end{array} \right)$$

läßt folgende Schlüsse zu:

In den durch Variation der Selbstkoppelenergie und der Gesamtenergie ermittelten Heterokoppelenergien treten kurz- und langreichweitige Integrale auf. Die Spin - Spin - Kopplung besteht somit aus kurz- und langreichweitigen Teilen.

In der durch Variation des Kreuzterms der Gesamtenergie bestimmten Heterokoppelenergie kommen nur langreichweitige Integrale vor.

Formal geht $\tilde{E}_{HD}^H$ durch Nullsetzen der kurzreichweitigen Integrale K_1 und H_1 aus $\tilde{E}_{HD}^G$ hervor, d.h.

$$\tilde{E}_{HD}^G \xrightarrow{K_1, H_1 = 0} \tilde{E}_{HD}^H$$

Bei der Kreuzterm - Variation wird demnach der kurzreichweitige Teil der Kopplung unterdrückt.

POWER und PITZER³⁸ nehmen an, der Bereich kleiner r_N

(Kernnähe) sei einerseits für die Bestimmung der Störfunktion Ψ_1^N des am kern N gestörten Moleküls von Wichtigkeit. Andererseits hänge der Wert der Koppelkonstante J_{KN} , vom wert der Funktion Ψ_1^K am Ort des Kernes N' ab. (Kernferne). Zu dieser Ansicht steht das obige qualitative Ergebnis in Widerspruch.

Auch die aus den Variationsverfahren 4.3.1. und 4.3.2. resultierenden Selbstkoppelenergien lassen sich vergleichen:

$$\tilde{E}_{NN}^S \sim - \frac{2K_1^2}{H_1} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Variation eines Selbst-} \\ \text{koppelenergieterms,} \\ \text{siehe (4-46))} \end{array} \right)$$

$$\tilde{E}_{NN}^G \sim - \frac{2[2K_1K_2H_2 - (K_1^2 + K_2^2)H_1]}{H_2^2 - H_1^2}$$

(Variation der Gesamtenergie, siehe (4-62))

Man stellt fest:

In den durch Variation der Gesamtenergie bestimmten Selbstkoppelenergien treten ebenfalls kurz- und langreichweitige Integrale auf.

In den durch Variation eines Selbstkoppelenergieterms ermittelten Selbstkoppelenergien finden sich nur kurzreichweitige Integrale.

Formal geht $\tilde{E}_{NN}^S$ durch Nullsetzen der langreichweitigen Integrale K_2 und H_2 aus $\tilde{E}_{NN}^G$ hervor, d.h.

$$\tilde{E}_{NN}^G \xrightarrow{K_2, H_2 = 0} \tilde{E}_{NN}^S$$

Bei der Selbstkoppelenergie - Variation wird somit der langreichweitige Teil der Selbstkopplung unterdrückt.

In 4.1.2. wird gezeigt, daß sich die Spin - Spin - Koppelung im HD - Molekül vom Problem einer doppelten Störung auf das einer einfachen Störung zurückführen läßt. Das heißt: Es genügt, anstelle der gemischten Störgleichungen (4-12) bis (4-14), in denen beide Zentren stören, die entkoppelten Störgleichungen (4-11) zu verwenden, in denen jeweils nur ein Störzentrum wirkt. Die gesamte Störfunktion ist dann eine Überlagerung der durch ein Zentrum gestörten Funktionen. Für das HD - Molekül sind, wie in 4.1.1. vereinbart, die Lösungen von (4-11) gleich. Zur Berechnung der Koppelkonstante J_{HD} werden deshalb die Lösung Ψ_1^N (Störkern N) einer der Gleichungen (4-11) sowie die Lösung Ψ_0 des ungestörten Problems benötigt. Ψ_1^N ist wie Ψ_0 exakt nicht zu erhalten. In der vorliegenden Rechnung werden drei Variationsverfahren zur näherungsweisen Bestimmung von Ψ_1^N verglichen.

Bei der Variation eines Selbstkoppelenergieterms kann man sich auf die Betrachtung nur eines Störzentrums beschränken^{38,26}. In 4.3.1. wurde das Zentrum H gewählt und die Selbstkoppelenergie E_{HH} variiert. Nachdem E_{HH} nur einen Teil der Gesamtenergie darstellt, liefert die E_{HH} - Variation nur einen stationären Wert für die Koppelkonstante⁴⁵. E_{HH} verhält sich gegenüber der Variation relativ unempfindlich⁴⁴.

Im Gegensatz zu $E_{HH} + E_{DD}$ macht die Heterokoppelenergie E_{HD} nur einen sehr kleinen Teil der Gesamtenergie aus und man bekommt bei E_{HD} - Variation ebenfalls nur einen stationä-

ren Wert für die Koppelkonstante^{20,45}. Wegen der Kleinheit von E_{HD} ist es überdies denkbar, daß die Schwankung bei der Variation der Heterokoppelenergie so groß werden kann wie diese Energie selbst. E_{HD} reagiert also viel empfindlicher auf die Variation als die Selbstkoppelenergie. In diesem Sinn sollte man auch verstehen, daß bei Kreuzterm - Variation die Energie keinem festen Wert zustrebt. In einer Konvergenzbetrachtung der Art, daß man Testfunktionenfolgen konstruiert und untersucht, ob der Zahlenwert von E_{HD} (bzw. J_{HD}) stabil wird^{26,40}, ist Konvergenz in befriedigender Weise nicht zu finden.

Es wurde die Vermutung geäußert⁴⁴, daß die Ergebnisse $\tilde{J}_{HD}^S$ und $\tilde{J}_{HD}^G$ von Selbstkoppel- und Gesamtenergie - Variation wegen des geringfügigen Größenunterschiedes von Gesamt- und Selbstkoppelenergie zahlenmäßig vergleichbar sein sollten. Diese Meinung steht mit dem Rechenergebnis $\tilde{J}_{HD}^S = 16.93 \text{ Hz}$, $\tilde{J}_{HD}^G = 26.44 \text{ Hz}$ in Widerspruch.

Der durch Kreuztermvariation erhaltene Zahlenwert $\tilde{J}_{HD}^H = 39.01 \text{ Hz}$ stimmt mit dem Meßwert⁴⁶ numerisch besser überein als obige Werte. Doch ist dieses Ergebnis aus genannten Gründen als ein zufälliges, physikalisch nicht relevantes zu werten.

In der vorliegenden Arbeit wird der aus der Gesamtenergie-Variation hervorgehende Wert $\tilde{J}_{HD}^G = 26.44 \text{ Hz}$ als maßgebend angesehen.

Übersichtstabelle "Berechnung der Koppelkonstante J_{HD} "

Autoren	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
VB														
LCAO-MO														
SCF-Methoden														
Korrelation														
Deltafunktion														
BLINDER-Operator														
GREGSON-Operator														
nichtsing. Operator														
Störungsrechnung														
Variation von E_{NN}														
Variation von E_{NN}														
Variation von E_{ges}														
nichtsing. Testf.														
sing. Testfunktion														
J_{HD} -Wert in Hz	47.49	35.77	30 ... 60	19.9...61.0	7.0...15.2	54.9	42.4	7.5...45.7	18.2...132.8	11.0...63.9	53.5	21.71	49.3	26.44

1= STEPHEN(1957)

2= ISHIGURO(1958)

3= DAS, BERSOHN(1959)

4= O'REILLY(1962)

5= SCHAEFER, YARIS(1966)

6= ARMOUR(1968)

7= MEYER(1969)

8= PAVIOT(1969)

9= DE JEU(1971)

10= PAVIOT, HOARAU(1971)

11= POWER, PITZER(1972)

12= WRUBEL, VOITLÄNDER(1972)

13= SCHULMAN, KAUFMAN(1972)

14= diese Arbeit

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die nächstliegende Schwierigkeit bei der Berechnung der Spin - Spin - Koppelkonstante, die Divergenz der Selbstkoppelenergie, konnte durch Einführung eines modifizierten, nichtsingulären Kontaktoperators umgangen werden.

Aus dem exakt gelösten Problem des durch diesen Operator gestörten H - Atoms gehen nichtsinguläre atomare Störfunktionen erster Ordnung hervor.

Zur Berechnung der Koppelkonstante J_{HD} (störungstheoretische Größe zweiter Ordnung) wird die (nur näherungsweise mögliche) Lösung einer molekularen Stör Gleichung erster Ordnung benötigt. Ein durch die atomare Lösung motivierter, nichtsingulärer Lösungsansatz wurde als Testfunktion formuliert. Bezüglich dieser Test - Störfunktion mit linearen Variationskoeffizienten wurde die Gesamtenergie zweiter Ordnung über ein HILLERAAS - Funktional variiert. Die dieser Variation entstammende heterokoppelenergie wurde zur Bestimmung der Koppelkonstante J_{HD} herangezogen⁴⁸.

Die Molekülrechnung basiert auf Einteilchen - LCAO - MO - Abschirmfeld - Näherung. Im Rahmen dieser Approximation darf der erhaltene Zahlenwert $\tilde{J}_{HD} = 26.44 \text{ Hz}$ (der Meß - wert ist $J_{HD} = 42.94 \text{ Hz}$ ⁴⁶) als vernünftig bezeichnet werden.

Wie in dieser Arbeit am einfachsten Beispiel HD ausge - führt, wirft die Berechnung der Spin - Spin - Koppelkon - stante nach dem RAMSEY - Modell drei Probleme auf, die grundsätzlicher Art sind:

- a) Beschreibung der elektronischen Struktur des durch Kontakt gestörten Moleküls (quantenchemisches Problem)
- b) Beschreibung des s - Elektron - Kern - Kontakts (physikalisches Problem) so, daß
- c) Divergenz der Selbstkoppelenergie (mathematisches Problem) vermieden wird.

Man kann behaupten, daß sich die rechnerische Behandlung der indirekten Spin -Spin - Kopplung trotz zahlreicher Bemühungen immer noch im Anfangsstadium befindet. Damit ist gemeint: Noch ist eine Beschäftigung mit den mehr mathe - matisch - physikalischen Problemen b) und c) vorrangig, ehe man das wichtige Vorhaben ansteuern kann, die Kopplung in chemischen Verbindungen zu berechnen.

Der vorliegende Versuch, die Schwierigkeiten b) und c) zu meistern, soll dazu beitragen, die Fragestellung im Vor - haben "Berechnung der Koppelkonstante" zu verdeutlichen. Die nichtsinguläre Behandlung der Kopplung soll ein Vor - schlag sein, Berechnungen an größeren Molekülen prinzipiell zu eröffnen.

Es sei dabei zunächst an zweiatomige Moleküle mit zwei Valenzelektronen und vom Typ



gedacht, d.h. an die Alkalimetallhydride mit $M = Li, Na$ und K , deren Atomrümpfe Edelgaskonfiguration aufweisen.

Nimmt man die in der Arbeit vorgeführte Rechnung am HD - (H_2 -) Molekül als Grundlage, so ist folgendes Erweitungskonzept für die Moleküle MH denkbar:

a) Das elektrostatische Potential V des MH - Moleküls werde in Abschirmfeldnäherung durch

$$V = - \sum_{i=1}^2 \sum_{k=M,H} \frac{Z_k - \sigma_k}{r_{ik}}$$

(Z_k = Kernladungszahlen)

mit den Abschirmzahlen σ_k beschrieben. In Einelektronennäherung "sieht" ein herausgegriffenes Valenzelektron i die effektiven Potentiale

$$- \frac{Z_M - \sigma_M}{r_M} \quad \left(\text{Potential des Kernes M, abgeschirmt durch den abgeschlossenen Elektronenrumpf des Atoms M und das zweite Bindungselektron} \right)$$

$$- \frac{Z_H - \sigma_H}{r_H} \quad \left(\text{Potential des Kernes H, abgeschirmt durch das zweite Bindungselektron} \right)$$

- b) Im LCAO - MO - Bild wird das von den beiden Valenz -
elektronen besetzte, ungestörte MO durch die Linear-
kombination

$$\Phi_0 \sim \varphi_0^M + \varphi_0^H = \varphi_0^{ns} + \varphi_0^{1s}$$

$$n = 2, 3, 4$$

wiedergegeben. φ_0^M und φ_0^H seien wasserstoffähnliche
s - Funktionen, versehen mit effektiven Kernladungs -
zahlen $Z_K - \sigma_K$. Für $M = \text{Li}$ ($Z_K = 3$) käme bei-
spielsweise die 2s - Funktion eines Pseudo - H - Atoms

$$\varphi_0^{\text{Li}} = \varphi_0^{2s} =$$

$$= \sqrt{\frac{(3 - \sigma_{\text{Li}})^3}{32\pi}} \left[2 - (3 - \sigma_{\text{Li}})r \right] e^{-\frac{(3 - \sigma_{\text{Li}})r}{2}}$$

in Frage.

- c) Lösung der ns - Störgleichung erster Ordnung ($n = 2, 3, 4$)
des durch den nichtsingulären Kontakt $f_m(r, a)$ gestör-
ten M (Pseudo - H)- Atoms mit dem Ansatz

$$\varphi_1^M = \varphi_1^{ns} = f^{ns} \varphi_0^{ns} \quad n = 2, 3, 4$$

unter Verwendung der ungestörten wasserstoffähnlichen
Funktion $\varphi_0^M = \varphi_0^{ns}$. In der Arbeit ist die Lösung φ_1^{2s}
des 2s - Störproblems für den Fall des H - Atoms bereits
angegeben.

φ_1^{2s} kann, versehen mit der effektiven Kernladungszahl $3 - G_{Li}$, als wasserstoffähnliche Störfunktion erster Ordnung am Li - Zentrum verwendet werden.

- d) Das kernspinabhängige Test - Stör - MO erster Ordnung des an den Zentren M und H durch nichtsingulären Kontakt gestörten MH - Moleküls laute in LCAO - MO - Darstellung

$$\tilde{\Phi}_1^{M,H} = \tilde{c}_M (\varphi_1^M + \varphi_0^H) I_z^M + \\ + \tilde{c}_H (\varphi_1^H + \varphi_0^M) I_z^H$$

$\tilde{c}_M, \tilde{c}_H$ = lineare Variationsparameter

I_z^M, I_z^H = z - Komponenten der Kernspins

φ_1^M, φ_1^H = nichtsinguläre, wasserstoffähnliche ns - Stör - AOs erster Ordnung

Wie für φ_1^H (siehe Arbeit) kann auch für φ_1^M eine Funktion gesucht werden, die dem Verlauf der atomaren Störfunktion erster Ordnung φ_1^{ns} angepaßt ist.

- e) In der HD - Rechnung wird die von dem Störkern N verursachte Spindichtepolarisation der Bindungs - s - Elektronen durch die Annahme verschiedener Orbitale $\Phi^\uparrow$ und $\Phi^\downarrow$ für α - und β - Spin beschrieben:

$$\Phi_{\uparrow\downarrow}^\uparrow = \Phi_0 \pm \lambda_N \tilde{\Phi}_1^N$$

Im MH - Fall wird der abgeschlossene s - Elektronenrumpf durch das an der Bindung beteiligte ns - Valenzelektron spinpolarisiert⁴⁷. Diese Rumpfpolarisation (= Austauschpolarisation) erzeugt eine positive⁴⁹ Elektronenspindichte am Ort des Kernes M. Um diesen zusätzlichen Effekt im MH - Molekül zu erfassen, kann man für das durch den Kern M gestörte MO den Ansatz

$$\Phi_{\uparrow\downarrow} = \Phi_0 \pm (\lambda_M + \lambda_R) \tilde{\Phi}_1^M$$

vorschlagen, mit λ_R als einer für die Rumpfpolarisation verantwortlichen Größe.

Obige Ausführungen ergeben, daß die MH - Moleküle näherungsweise als zweielektronige Pseudo - Wasserstoffmoleküle behandelt werden können. Mit den in a) bis e) skizzierten Erweiterungen läßt sich die für den HD - Fall geschilderte Variationsmethode der J_{HM} - Berechnung auf den MH - Fall übertragen.

Das letztgenannte Konzept soll verdeutlichen, daß der in dieser Arbeit vorgeschlagene Rechengang konsequent erweitert werden kann. Dies geschieht durch die Hinzunahme der Größen σ_K und λ_R , deren Bestimmung eine gesonderte Untersuchung erfordert.

Beim gegenwärtigen Stand der Überlegungen wurde bewußt auf feinere und aufwendigere Ansätze verzichtet, die sich in beliebigem Umfang berücksichtigen ließen. Es liegen z.B. J_{HD} - Berechnungen nach der Coupled - Hartree - Fock³⁸ - und der Many - Body - Perturbation - Methode⁵² vor. Diese

Rechnungen zeigen, daß schon beim Molekül HD ein beträchtlicher Aufwand nötig ist, um den Meßwert von J_{HD} quantitativ zu reproduzieren.

Diese Absicht hat die vorliegende Arbeit nicht, vielmehr ist sie von dem Ziel geleitet, durch Reduzierung des Problems auf, wo möglich einfachste, quantenchemische Näherungen eine qualitative Einsicht in das physikalische Geschehen zu erhalten. Dies ist nötig, um die Wirkungsweise des räumlich modifizierten Kontaktoperators $f_m(r,a)$ verfolgen zu können.

Literaturverzeichnis

- 1) H.S. Gutowsky, D.W.McCall, Phys.Rev.82,748 (1951)
H.S. Gutowsky, D.W.McCall, C.P. Slichter,
Phys.Rev. 84,589 (1951)
- 2) E.L. Hahn, D.E. Maxwell, Phys.Rev. 84,1246 (1951)
E.L. Hahn, D.E. Maxwell, Phys.Rev. 88,1070 (1952)
- 3) J.D. Memory, Quantum Theory of Magnetic Resonance
Parameters, McGraw-Hill Book Company, Inc., New
York (1968)
- 4) J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, High Resolu-
tion NMR Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford (1965)
- 5) N.F. Ramsey, E.M. Purcell, Phys.Rev. 85,143 (1952)
- 6) H. Günther, NMR-Spektroskopie, eine Einführung,
G.Thieme Verlag, Stuttgart (1973)
- 7) N.F. Ramsey, Phys.Rev. 91,303 (1953)
- 8) E. Fermi, Z.Phys. 60,320 (1930)
- 9) A. Abragam, M.H.L. Pryce, Proc.Roy.Soc. A 205,
135 (1951)
- 10) A. Messiah, Quantum Mechanics, Vol.II, North Holland
Publishing Company, Amsterdam (1962)
- 11) H. Sillescu, kernmagnetische Resonanz, Springer-Ver-
lag, Berlin (1966)
- 12) J.O. Hirschfelder, W. Byers Brown, S.T. Epstein in:
Adv. in Quantum Chemistry, Vol.1, Ed. P.O. Löwdin,
Acad.Press, London, New York (1964)

- 13) M. Barfield, D.M. Grant in: Adv. in Magn. Res.,
Vol.1, Ed. J.S. Waugh, Acad.Press, London, New
York (1965)
- 14) D.W. Davies, The Theory of the Electric and Magne-
tic Properties of Molecules, J.Wiley and Sons,
New York (1967)
- 15) M. Barfield, J.Chem.Phys. 48,4458 (1969)
- 16) H.M.McConnell, J.Chem.Phys. 24,460 (1956)
- 17) M. Karplus, J.Chem.Phys. 30,11 (1959)
- 18) J.A. Pople, D.P. Santry, Mol.Phys. 8,1 (1964)
- 19) A.D. McLachlan, J.Chem.Phys. 32,1263 (1960)
- 20) J. Schäfer, R. Yaris, J.Chem.Phys. 46,948 (1967)
- 21) R. Yaris, J.Chem.Phys. 44,3894 (1966)
- 22) H.J. Kolker, M. Karplus, J.Chem.Phys. 41,1259 (1964)
- 23) D.E. O'Reilly, J.Chem.Phys. 36,274 (1962)
- 24) M.J. Stephen, Proc.Roy.Soc. A 243,274 (1957)
- 25) P.O. Löwdin, J.Mol.Spectr. 14,131 (1964)
- 26) T.P. Das, R. Bersohn, Phys.Rev. 115,897 (1959)
- 27) S.M. Blinder, J.Mol.Spectr. 5,17 (1960)
S.M. Blinder in: Adv. in Quantum Chemistry, Vol.2,
Ed. P.O. Löwdin, Acad.Press, London, New York (1965)
- 28) M.J. Gregson et al., J.Phys. B: Atom. Mol.Phys.3,
1195 (1970)
- 29) M.Abramowitz, I.A.Stegun, Handbook of Mathematical
Functions, Dover Publication Inc., New York (1965)
- 30) A.C. Zemach, Phys.Rev. 104,1771 (1956)

- 31) R. Arnowitt, Phys.Rev. 92,1002 (1953)
- 32) R. Hofstadter, R. Herman, Phys.Rev.Letters 6,
293 (1961)
- 33) A.A. Sokolow, Elementarteilchen, Akademie -
Verlag, Berlin (1968)
- 34) G. Eder, Quantenmechanik I, Bibliographisches
Institut, Mannheim, Zürich (1968)
- 35) C. Iddings in: Physics of the one- and two-
electron atoms, Ed. Bopp and Kleinpoppen, North
Holland (1969)
- 36) A. Dalgarno, J.T. Lewis, Proc.Roy.Soc. A 223,
269 (1955)
- 37) C. Schwartz, Ann.Phys. N.Y. 6,156 (1959)
- 38) J.D. Power, R.M. Pitzer, Chem.Phys.Letters 8,
615 (1971), private Mitteilung
- 39) C.A. Coulson, Trans.Far.Soc. 33,1479 (1937)
- 40) H. Wrubel, J. Voigtländer, Mol.Phys. 25,323 (1973)
- 41) R. McWeeny in: The International Encyclopedia of
Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 2,
Vol.2, Pergamon Press, Oxford (1973)
- 42) R. Ditchfield et al., Mol.Phys. 18,433 (1970)
- 43) A. Velenik et al., Mol. Phys. 18,693 (1970)
- 44) J. Faviot, J. Hoarau, C.R.Acad.Sc.Paris 272,
1718 (1971)
- 45) W.H. De Jeu, Mol.Phys. 20,573 (1971)
- 46) H. Benoit, P.Piejus, C.R.Acad.Sc.Paris 265 B,101 (1967)

- 47) D.A. Goodings, Phys.Rev. 123,1706 (1961)
- 48) W. Sanger, J. Voittlander, Z.Naturf.,Teil a, im Druck
- 49) C.J. Jameson, H.S. Gutowsky, J.Chem.Phys. 51,
2790 (1969)
- 50) E.A.G. Armour, J.Chem.Phys. 49,5445 (1968)
- 51) W. Meyer, Z.Physik 229,452 (1969)
- 52) J.M. Schulman, D.N. Kaufman, J.Chem.Phys. 57,
2328 (1972)

Lebenslauf

23. August 1940	Geburt in Karlsruhe
1947 - 51	Besuch der Volksschule an der Leipziger Straße, München-Moosach
1951	Übertritt an das Humanistische Maximilians-Gymnasium, München
1955	Wechsel an das Humanistische Gymnasium bei St. Anna, Augsburg
1960	Abitur
1960 - 61	Grundwehrdienst
WS 1961/62	Studienbeginn an der Technischen Hochschule München, Physik B
WS 1963/64	Vordiplomprüfung in Physik B
WS 1965/66 - SS 1967	Diplomarbeit bei Dr. G. Hohlneicher, Phys.-Chem.Inst. der TH München
WS 1967/68	Hauptdiplomprüfung in Physik B
WS 1969/70	Annahme des Dissertationsthemas bei Prof. Dr. J. Voightländer, Phys.- Chem.Inst. der Universität München
WS 1970/71 - WS 1971/72	Verw.wiss.Ass.St. am Phys.-Chem. Inst. der Universität Marburg/Lahn
13. Nov. 1970	Eheschließung mit Gerhild Garbe
27. Aug. 1972	Geburt des Sohnes Kai Wolfgang
seit WS 1973/74	Verw.wiss.Ass.St. am Phys.-Chem. Inst. der Universität München

